

Estudi de la desadsorció del pirè amb diferents surfactants en tres sòls artificials

Paula Felicitat Rodríguez i Escales

Juny 2009

Projecte de final de carrera de Ciències Ambientals
dirigit per:

Albert Folch i Sancho
Teresa Vicent i Huguet



I en un obrir i tancar d'ulls, arribàrem al final.

Classes de cent persones. **Nervis**. Tapper-wares. Dijous nit. Catedràtics intocables. Becaris precaris. Exàmens. Estius motxillers. **Emoció**. Treballs en grup. Regals d'aniversari. Pràctiques de laboratori. Migdiades no fetes. Ses illes. **Pau**. Dinars a ciències. Hores de biblioteca. Migdiades desitjades. Treballs interminables. Venècia-Ljubljana-Budapest. **Grup**. Soparets a la Bauma. Pràctiques d'empresa. Marina 132. Caps de setmana a Calafell. Projecte de final de carrera. **Créixer**.

Als meus companys, gràcies per tots aquests anys.

Nota: Aquest treball ha estat imprès en paper reciclat lliure de clor. Al final del document s'adjunta un CD que conté una versió digital del projecte. Igualment, també s'adjunta un resum en format d'article.

Agraïments

Aquest projecte neix amb un esperit interdisciplinar, a mig camí de l'Enginyeria Química i la Hidrogeologia. M'agradaria donar les gràcies a la Teresa Vicent i a l'Albert Folch per haver-hi cregut i per haver-me donat l'oportunitat d'endinsar-m'hi.

Després de començar a llegir i de perfilar el tema de treball, vaig començar la vida de laboratori. Com em va dir la Teresa, el pack del projecte incloïa un curs avançat de com sobreviure al laboratori. Durant aquests mesos he après que la ciència no són quatre dies, que és més aviat qüestió de paciència i una mica de tossuderia, que s'aprèn equivocant-se i que sovint dóna més penes que alegries, però quan una cosa surt bé sents la gran plenitud de que el teu raonament previ era "correcte" i que ja tens una pregunta menys a respondre't, i així, mica en mica. M'agradaria agrair, també, les bones estones al laboratori amb el Tahseen i el Michelle i les meravelloses converses musicals amb l'Eduard i el Marcel, a part, dels bons consells científics.

També vull donar les gràcies a la Georgina Vidal per haver-me proporcionat el surfactant BS-400, pels consells sobre les adsorpcions/desadsorpcions i per les converses sobre la ciència i la universitat, gràcies. Així com al Rubén Muñoz, antic membre d'AITEMIN i actual de la Repsol, per haver aportat la idea inicial del projecte. També donar les gràcies al Mario Zarroca del departament de Geologia de la UAB i al Josep Maria Alcañiz del Centre de Recerca Ecològica i d'Aplicacions Forestals pels consells científics.

Finalment, com no, vull donar les gràcies a la gent del meu voltant: a la meua família i com no, al Xavier Breil, no només per la darrera correcció lingüística, sinó per aguantar-me cada dia, sobretot en temps de nervis com aquests.

Sumari

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. La contaminació d'aigües subterrànies per hidrocarburs	3
1.1.1. Normativa referent a la gestió de la contaminació d'aigües subterrànies.	5
1.2. Antecedents i objectius generals.	7
 2. FONAMENTS TEÒRICS.	 11
2.1. Els hidrocarburs.	13
2.1.1. Els hidrocarburs aromàtics.	14
2.1.2. El pirè	17
2.2. Els surfactants.	19
2.2.1. Tipus de surfactants	22
2.2.2. Aplicacions ambientals dels surfactants.	23
2.2.3. Els surfactants: un complement de la remeiació.	24
2.2.4. Implicacions ecològiques dels surfactants.	26
 3. ESTUDI PRELIMINAR DE L'AFINITAT DEL PIRÈ PELS SÒLS ARTIFICIALS.	 27
3.1 Introducció de l'estudi preliminar.	30
3.1.1. Fonaments teòrics de l'adsorció.	30
3.1.2. L'adsorció dels HAPs i del pirè al sòl	32
3.1.3. Objectius específics.	33
3.2 Materials i mètodes de l'estudi preliminar.	34
3.2.1. Materials	34
<i>i. Sòl.</i>	34
<i>ii. Pirè.</i>	35
3.2.2. Metodologia experimental.	37
3.2.3. Metodologia analítica.	38

3.3 Resultats i discussió de l'estudi preliminar	39
3.4 Conclusions de l'estudi preliminar	43
 4. ESTUDI DE LA DESADSORCIÓ DEL PIRÈ AMB DIFERENTS SURFACTANTS	 45
4.1 Introducció de l'estudi de desadsorció	47
4.1.1. Procés de desadsorció de contaminants hidròfobs mitjançant surfactants	47
4.1.2. Objectius específics.	51
4.2 Materials i mètodes de l'estudi de desadsorció.	52
4.2.1. Materials	52
i. Sòl.	52
ii. Pirè.	52
iii. Surfactants	52
4.2.2. Metodologia experimental.	53
4.2.3. Metodologia analítica.	55
4.3 Resultats i discussió de l'estudi de desadsorció	56
4.3.1. Tween 80	56
i. Cinètica de desadsorció del Tween 80.	56
ii. Estudi quantitatiu de la desadsorció del Tween 80	57
iii. Alteració de la constant de repartiment del pirè en el sòl i aigua per la presència de Tween 80	60
4.3.2. Gold Crew.	63
i. Cinètica de desadsorció del Gold Crew.. . . .	63
ii. Estudi quantitatiu de la desadsorció del Gold Crew	64
iii. Alteració de la constant de repartiment del pirè en el sòl i aigua per la presència del Gold Crew	65
4.3.3. BS-400	67
i. Cinètica de desadsorció del Gold Crew.. . . .	67
4.4 Conclusions de l'estudi de desadsorció	69
 5. CONSIDERACIONS FINALS.	 73

6. BIBLIOGRAFIA.....	75
7. ANNEXES.....	85

SUMARI DE FIGURES, IMATGES I TAULES

Figura 1.1 Tipus de contaminants per episodis de contaminació puntual a Catalunya. Adaptat d'ACA 2008.	4
Figura 2.1 Principals hidrocarburs. Adaptat de Viñas M., 2005.	13
Figura 2.2 Il·lustració esquemàtica d'un surfactant.	19
Figura 2.3 Formació de les micel·les en funció de la concentració de surfactant al medi.	21
Figura 2.4 Esquema d'aplicació en el medi d'un surfactant (NAVFAC, 2002).	25
Figura 3.1 Cinètica d'adsorció del sòl A (1% argila, 99% sorra).	39
Figura 3.2 Cinètica d'adsorció del sòl B (5% argila, 95% sorra)	40
Figura 3.3 Cinètica d'adsorció del sòl B (20% argila, 80% sorra)	40
Figura 4.1 Procés esquemàtic de desadsorció. Adaptat de Harwell J., <i>et al.</i> , 1999	48
Figura 4.2 Concentració de pirè desadsorbit	57
Figura 4.3 Eficiència de desadsorció del pirè en funció del contingut d'argiles i de la concentració de Tween 80.	59
Figura 4.4 Eficiència de desadsorció del Tween 80.	60
Figura 4.5 Relació entre constant aparent de repartiment del pirè sòl/aigua ($L\ Kg^{-1}$) i la concentració de Tween 80 ($mg\ L^{-1}$)	62
Figura 4.6 Cinètica de desadsorció de pirè amb surfactant Gold Crew	63
Figura 4.7 Relació entre constant de repartiment del pirè sòl/aigua ($L\ Kg^{-1}$) i la concentració de Gold Crew ($mg\ L^{-1}$)	66
Imatge 3.1 Garbellador estàndard. Elaboració pròpia. Desembre 2009.	35
Imatge 3.2 Agitació dels sòls a 130 rpm durant l'experiment d'adsorció. Elaboració pròpia, març 2009.	37
Taula 2.1 HAPs definits per la USEPA.	15
Taula 2.2 Classificació dels surfactants. Adaptat de S. González. (2008)	23
Taula 3.1 Quantitats de sòl i granulometries de sòl.	35
Taula 3.2 Temps de presa de mostra.	37
Taula 4.1 Concentracions Micel·lars Crítics del Tween 80.	41
Taula 4.2 Granulometries pels diferents sòls.	52
Taula 4.3 Temps de presa de mostres en el primer experiment de desadsorció.	54
Taula 4.4 Concentracions de surfactant (mgL^{-1}) utilitzades per l'estudi de desadsorció. Els nombres que estan en negreta corresponen a les concentracions recomanades pel fabricant. . .	55
Taula 4.5 Concentracions de pirè (mgL^{-1}) en equilibri en el sistema pirè-Tween 80-sòl-aigua i eficiència de desadsorció per diferents concentracions de Tween 80.	58

Taula 4.6 Comparació de les constants d'equilibri en 10 g sòl (L/Kg) amb Tween 80 i sense Tween 80.	58
Taula 4.7 Concentracions de pirè (mgL^{-1}) en equilibri en el sistema pirè-Gold Crew-sòl-aigua i eficiència de desadorció per diferents concentracions de Gold Crew. Es pren la mostra inicial i la mostra a l'equilibri (a la setmana de l'addició del surfactant).	64
Taula 4. 8 Comparació de les constants d'equilibri en 10 g sòl (L/Kg) amb Gold Crew i sense Gold Crew.	65
Taula 4.9 Concentració de pirè desadsorbida pel BS-400.	67

1. Introducció

1.1. La contaminació d'aigües subterrànies per hidrocarburs

Darrerament, el bon estat de les aigües està deixant de ser una utopia per passar a ser, primer, una necessitat i, segon, una obligació. La necessitat cada cop és més palesa. Catalunya és un país mediterrani i l'aigua és un bé escàs. A més, els recents episodis de sequera, el - fins ara - creixement econòmic i l'augment de població, dibuixen un escenari futur on la demanda d'aigua augmentarà notòriament i, per tant, el bon estat de les aigües serà necessari per satisfer-la. L'obligació ve donada per la Directiva Marc de l'Aigua (Directiva 2060/60/CE, d'ara endavant DMA). A finals del 2009, les administracions competents en polítiques d'aigües de tots els estats membres de la Unió Europea - l'Agència Catalana de l'Aigua (d'ara endavant ACA) en el cas de Catalunya- tindran l'obligació de disposar d'un pla de gestió que garanteixi la qualitat de totes les masses d'aigua al 2015.

Davant d'aquesta realitat, és òbvia la necessitat d'assolir el bon estat de les aigües subterrànies del territori. Tot i així, l'any 2005 dels 53 aquífers que hi ha a Catalunya, 29 tenien un risc elevat o moderat d'incomplir els objectius de la DMA (ACA, 2008). La meitat d'aquests incompliments es troben en zones on només hi ha el 20% de l'aigua del país, però, en canvi, hi ha el 80% de la població. Des de l'any 1995 fins al 2007 l'ACA ha obert 209 expedients de descontaminació d'aquífers, dels quals només en va tancar 38. A més a més, des de l'any 2003 s'ha produït un increment significatiu del nombre d'episodis de contaminació detectats.

Pel que fa a la tipologia dels contaminants trobats, tal i com es pot veure a la figura 1.1, destaca el nombre elevat d'episodis relacionats amb combustibles (58%), principalment vinculats a establiments d'emmagatzematge, venda i distribució. Els episodis relacionats amb compostos organoclorats representen el 25% del total. Les actuacions de restauració van comportar l'extracció de 20 hm³ d'aigües subterrànies, que un cop tractades es van derivar principalment per a l'abastament urbà o es van reutilitzar en processos industrials. La distribució territorial dels episodis es correspon amb les zones

industrialitzades principalment ubicades sobre els aqüífers al·luvials del Llobregat, el Besós i els seus tributaris, i els aqüífers plioquaternaris del Camp de Tarragona.

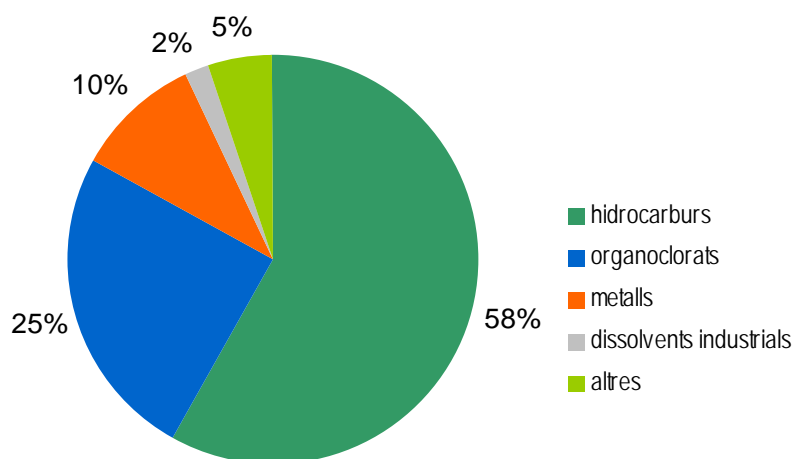


Figura 1.1 Tipus de contaminants per episodis de contaminació puntual a Catalunya. Adaptat d'ACA 2008.

Pràcticament dos de cada tres emplaçaments contaminats per fonts d'origen puntual ho són per hidrocarburs. Quan un hidrocarbur entra al medi subterrani és una mescla més o menys complexa de compostos de propietats diferents. Les diferents propietats fisicoquímiques determinen el destí al medi (sòl, aigua, aire o fase lliure més o menys densa). Si la quantitat d'hidrocarbur alliberada al medi és elevada, es forma la quarta fase, l'anomenada fase lliure, NAPL (de l'anglès *non-aqueous phase liquid*), i que correspon a l'hidrocarbur no dissolt ni adsorbit al medi. Si és més densa que l'aigua, DNAPL (de l'anglès *dense non-aqueous phase liquid*) migrarà cap avall sota l'efecte de la gravetat. Si és menys densa, LNAPL (de l'anglès *light non-aqueous phase liquid*) romandrà sobre la columna de l'aqüífer.

Tant si s'empren tecnologies que vulguin extreure el contaminant del medi mitjançant bombeig (*pump and treat*), com tecnologies que tinguin l'objectiu de degradar-lo dins la matriu de l'aqüífer, serà necessari que el contaminant estigui disponible. Es considera que un contaminant està disponible quan ha estat solubilitzat a l'aigua de l'aqüífer (en cas de contaminacions d'aigües subterrànies).

Sovint molts contaminants, sobretot hidrocarburs, són altament hidròfobs i tenen un forta adherència tant a la matèria orgànica del sòl com a les seves fraccions argiloses. Això provoca la retenció del contaminant sense que la microbiota hi pugui tenir accés, en cas d'actuar mitjançant una biodegradació, ni que es pugui bombejar, en cas d'actuar mitjançant un bombeig i tractament. Davant d'aquesta situació sorgeix la necessitat de cercar substàncies que permetin augmentar la disponibilitat dels contaminants per tal de fer-los accessibles i, per tant, tractables.

Els surfactants responen a aquesta necessitat. Són substàncies que promouen la desadsorció i la transferència del contaminant de la fase sòlida a la líquida, promovent la seva disponibilitat i facilitant, així, el seu tractament. L'ús de surfactants s'entén com un complement a una tecnologia de remeiació, sovint a la bioremeiació i/o al bombeig i tractament. Per si sols, no remeien el contaminant. Un ús inadequat de surfactants pot promoure, fins i tot, la mobilització i extensió del plomall de contaminació.

1.1.1.1. Normativa referent a la gestió de la contaminació d'aigües subterrànies

Pel que fa a la normativa existent sobre gestió d'aigües subterrànies, s'estableixen tres nivells: nivell europeu, nivell estatal i nivell català.

Pel que fa al nivell europeu, tal i com ja s'ha esmentat abans, la normativa de gestió de les aigües és la Directiva Marc de l'Aigua (Directiva 2000/60/CE) . Estableix que al 2015 tots els estats membres de la Unió Europea hauran de garantir la qualitat de totes les masses d'aigües del seu territori. Igualment, a finals del 2009 les administracions competents pel que fa a polítiques d'aigües dels estats membres, l'Agència Catalana de l'Aigua en el cas de Catalunya, tindran l'obligació de disposar d'un pla de gestió que garanteixi la qualitat de totes les masses d'aigua. Aquest pla ha d'incloure, entre d'altres, la gestió dels compostos prioritaris en l'àmbit de la política d'aigües recollits a l'Annex X de la directiva. A més a més, pel que fa a la qualitat de les aigües subterrànies s'ha de tenir en compte la Directiva d'Aigües Subterrànies (Directiva 2006/118/CE, DAS). La

DAS pretén establir mesures específiques per prevenir i controlar la contaminació de les aigües subterrànies.

Pel que fa al nivell estatal, ens hem de remetre en primer lloc al Reglament del Domini Públic Hidràulic (Real Decret 849/1986 d'11 abril, modificat parcialment pel Real Decret 606/2003 del 23 de maig) i a la Llei d'aigües (Real Decret Legislatiu 1/2001, del 20 de juliol, pel que s'aprova el Text Refós de la Llei d'aigües). Totes dues normatives són de caràcter general i estableixen la gestió dels aquífers coherent a la conca hidrogràfica a la qual pertanyen. Tot i que esmenten l'obligació de mantenir els recursos hídrics subterranis en bon estat, no es desenvolupa cap metodologia específica. Cal esmentar que el R. D. 9/2005, del 14 de gener, de sòls contaminats, a l'article 5, diu que si es detecta contaminació a les aigües subterrànies s'haurà de comunicar a l'autoritat competent (l'ACA). Els nivells definits pel RD 9/2005 han esdevingut una de les eines més importants per la gestió de sòls contaminats. Com que per a les aigües subterrànies encara no s'han desenvolupat nivells, molts consultors utilitzen les concentracions que s'establiran a l'aigua si s'assoleix l'equilibri amb el sòl (suposant les concentracions al sòl iguals a les dels nivells del Real Decret).

A nivell català, per bé que la gestió dels episodis de contaminació recau en l'administració catalana, no hi ha cap normativa desenvolupada. No obstant, per tal de complir amb les exigències de la DMA, a finals d'any l'ACA haurà de donar a conèixer quines seran les eines de gestió que permetran assolir els nivells de la directiva al territori català.

1.2. Antecedents i objectius generals

Una de les dificultats més comunes associades a la remeiació d'emplaçaments contaminats per hidrocarburs és l'elevada hidrofobicitat dels contaminants. Com s'ha dit anteriorment, l'aplicació de surfactants pot ser una solució per promoure la desadsorció del contaminant de la matriu sòlida a la fase aquosa.

Hi ha nombrosos estudis sobre l'efecte de la desadsorció dels contaminants hidròfobs promoguda per surfactants. Hi ha estudis tant a nivell de camp com a nivell de laboratori, tot i que els segons superen àmpliament en nombre als primers.

Els estudis més antics daten de principis dels 90. Són estudis realitzats amb surfactants iònics poc respectuosos amb el medi ambient. Els contaminants més tractats són els contaminants més hidròfobs i els que tendeixen a formar fase lliure (hidrocarburs i dissolvents clorats) (Laha S., Luthy R., 1991; Tielm A., 1994; Volkerling F., *et al.*, 1995; Guha S., *et al.*, 1998; Jahan K., *et al.*, 1998; Grinberg H., *et al.*, 1996; Pinto L., Moore M., 2000; Yuan S., *et al.*, 2000).. A finals dels 90, es van començar a utilitzar surfactants no iònics, més respectuosos amb el medi ambient, entre els quals cal destacar les famílies Brij i Tween. Actualment encara es treballa en l'optimització de l'ús de surfactants no iònics, però cada cop més s'està tendint a l'ús de surfactants produïts per microorganismes, totalment biodegradables (Yuan S., *et al.*, 2000; Kim. I.S., *et al.*, 2001; Kuyukina M.S., *et al.*, 2005; Yu H., *et al.*, 2007; Karangundux A., *et al.*, 2007; Zhou W., Zhu L., 2007; Sánchez-Martín M.J., *et al.*, 2008; Nguyen T., *et al.* 2008; Zhu L., Zhou W., 2008; Franzetti A., *et al.* 2008; Lippold H., *et al.*, 2008;).

De la revisió dels estudis anteriors se'n desprèn el fet que manca estudiar si s'estableix una relació entre l'eficiència dels surfactants i les característiques del sòl.

Els surfactants, com qualsevol altra substància, interaccionen amb el medi on són aplicats i experimenten processos físics, químics i biològics. Les propietats del medi condicionen l'efectivitat del surfactant. No obstant, tot i ser ben sabut, la major part dels

estudis publicats se centren en la interacció entre el contaminant i el surfactant i resten importància al medi. És per aquest motiu que en aquest treball es decideix avaluar l'eficiència d'alguns surfactants en funció de les característiques del sòl, concretament de la granulometria.

La granulometria és una propietat del sòl que ens informa de la mida de gra de les substàncies que el formen. Les fraccions més comunes (de més petites a més grans) són: l'argila, el lim, la sorra i la grava. La mida de gra està estretament relacionat amb la capacitat d'intercanvi iònic del medi i aquesta amb la formació de les micel·les de surfactant que condiciona la seva eficiència. (Jönsson B., *et al.*, 1999; Mulligan C.N., *et al.*, 2001, Sarquella P., 2005).

Així, l'objectiu principal del projecte és estudiar l'efecte de diferents surfactants en la desadsorció del pirè en diversos sòls artificials amb diferents granulometries. Per construir-los s'ha emprat argila (mida de gra inferior a 0,63 μm) i sorra fina (mida de gra entre 0,125 i 0,25 mm). L'elecció del pirè, com a contaminant objectiu, ha estat basada en aquests fets:

- **és un hidrocarbur.** Els hidrocarburs són els contaminants més característics dels aqüífers catalans;

- **pertany als 16 hidrocarburs aromàtics policíclics (d'ara endavant HAPs) definits per l'agència de protecció ambiental americana (d'ara endavant US-EPA).** Els HAPs són contaminants persistents en el medi, altament hidròfobs i molts d'ells, estan classificats per organismes internacionals (*International Agency for Research on Cancer* (d'ara endavant IARC) i US-EPA) com a cancerígens; i

- **està present en la legislació de sòls estatal (RD 9/2005, de sòls contaminats).** Tot i que no hi ha legislació per a la gestió de la contaminació en aqüífers, sovint s'empra la concentració dels nivells genèrics de referència del sòl en equilibri amb les aigües. A l'annex A es pot consultar la concentració que assoleixen les aigües en equilibri amb el sòl amb nivells equivalents als del real decret.

L'estudi de desadsorció, en definitiva, pretén avaluar com el surfactant promou la transferència del pirè de la fase sòlida a la fase líquida. En aquest sentit, per avaluar-ne

la importància, es considera oportú realitzar un estudi preliminar de la interacció del pirè amb els diferents sòls.

En l'estudi de desadsorció s'empren tres tipus de surfactants: un surfactant no iònic àmpliament citat en la literatura científica i dos surfactants comercials no iònics. Per tant, també **es objectiu d'aquest projecte comparar l'eficiència dels surfactants emprats i com l'afecta la granulometria.**

Cal assenyalar que, tot i esmentar sòl a la mescla d'argiles i sorres, no compleix la definició estricta de sòl:

“El sòl és el resultat d'un procés d'autocoordinació d'una interfase causada per la interacció perllongada entre la litosfera i la biosfera sota l'acció del clima.”

La primera característica que perden els sòls artificials és la seva estructura, quedant la part mineral i la matèria orgànica. En l'estudi es decideix no afegir matèria orgànica:

- primer, perquè és un estudi de contaminació d'aqüífers. Tot i que està present en aquests, la matèria orgànica és més representativa dels horitzons superficials;
- segon, l'objectiu del treball és estudiar l'efecte de la granulometria en l'eficiència de desadsorció dels surfactants. Per tant, afegir-hi més variables - tot i aproximar-se més a la realitat- dificultarà la cerca de potencials relacions; i
- tercer, es pretén ratificar que en medis amb poca matèria orgànica la fracció mineral del sòl pren importància en els processos de desadsorció.

Les proporcions argila/sorra escollides s'han ajustat a l'ampli ventall de les proporcions reals que s'estableixen als aqüífers catalans.

2. Fonaments teòrics

2.1. Els hidrocarburs

Els hidrocarburs componen la família predominant de compostos del petroli (un 50-98% de la composició), pel que constitueixen un dels grups de contaminants ambientals més importants, tant per la seva abundància, com per la seva persistència en diferents compartiments ambientals (Casellas R., *et al.*, 1995). La seva composició conté, majorment, alcans de cadena lineal (n-alcans o n-parafines), alcans ramificats (en menor quantitat), cicloalcans (o naftens) i quantitats variables d'hidrocarburs aromàtics (Fernández M., *et al.*, 1992). Els principals components es subdivideixen i es purifiquen en diferents fraccions (Figura 2.1): fracció alifàtica (n-alcans, alcans ramificats amb cadenes alquíliques i les cicloparafines), fracció aromàtica (monoaromàtics, diaromàtics i hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs)), fracció resines i fracció de asfaltens que són menys abundants i consisteixen en compostos més polars (Speight J.G., 1991).

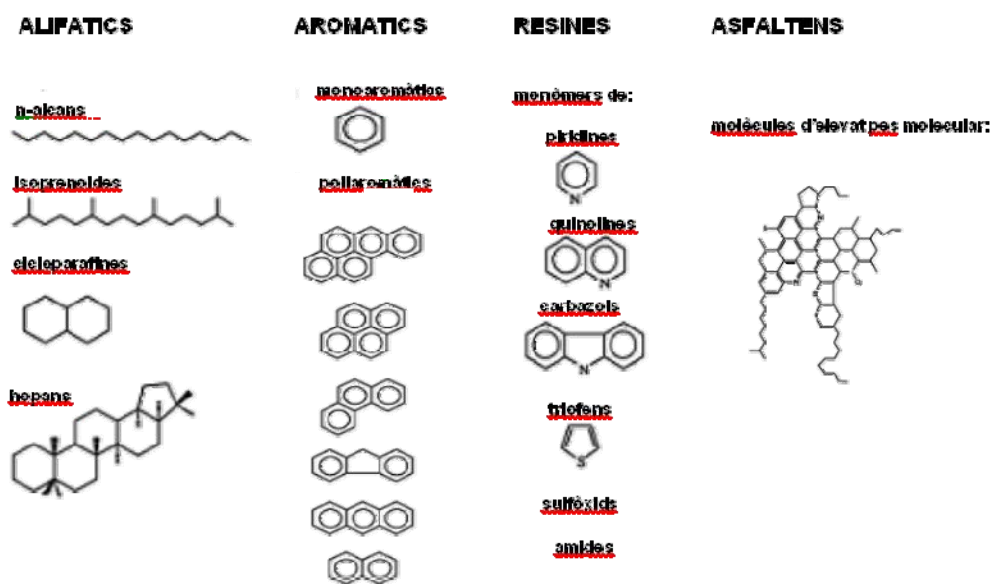


Figura 2.1 Principals hidrocarburs. Adaptat de Viñas M., 2005.

2.1.1. Els hidrocarburs aromàtics

El petroli conté una barreja molt complexa d'hidrocarburs aromàtics. Aquesta fracció la componen molècules que contenen un o varis anells benzènics en la seva estructura. L'estructura atòmica de l'anell benzènic els confereix una gran estabilitat termodinàmica degut a l'elevada energia de ressonància negativa que proporciona contenir sis orbitals moleculars π per solapament cíclic. Tots els compostos amb sistemes electrònics π -cíclics són catalogats com aromàtics. L'anell benzènic és una de les estructures més àmpliament distribuïdes a la natura. Es troba formant parts dels compostos mono i policíclics, així com d'altres substàncies més complexes com la lignina (Dagley S., 1981). D'aquesta manera, podem trobar hidrocarburs monoaromàtics (un sol anell) o bé poliaromàtics (més d'un anell).

Els hidrocarburs monoaromàtics corresponen al benzè i el seu alquilat (monoalquilat com el toluè i dialquilat com el xilè). Agrupen la coneguda família dels BTEX (benzè, toluè, etilbenzè i xilè) de gran importància ambiental.

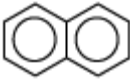
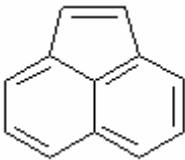
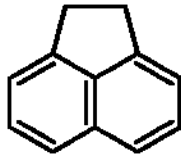
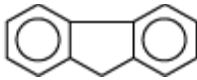
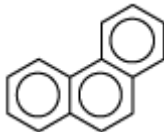
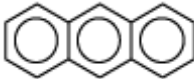
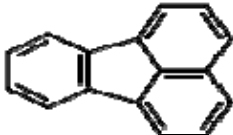

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (d'ara endavant HAPs) es defineixen per les seves estructures de dos o més molècules de benzè fusionades. Es coneixen al voltant de 100 HAPs diferents ja que existeixen una gran quantitat d'isòmers. Els HAPs es troben generalment en una barreja de dos o més d'aquests compostos.

Els HAPs es formen per l'exposició de molècules orgàniques a altes temperatures (piròlisi), així com també per exposicions a menor temperatura (100-150°) són productes formats per una incompleta combustió (Cerniglia C., 1992). També poden tenir un origen natural, formant-se a elevades pressions durant milions d'anys en sediments (origen petrogènic). Les fonts d'entrada antropogèniques inclouen les emissions de vehicles, centrals termoelèctriques o processos industrials (Kanaly R., Harayama S., 2000). Els HAPS han estat detectats en l'aire, el sòl, els sediments, les aigües superficials i subterrànies. Els HAPS poden transferir-se de l'atmosfera a la vegetació i d'allí al menjar i als humans (Edwards N., 1994; Wagrosku D., *et al.* 1997).

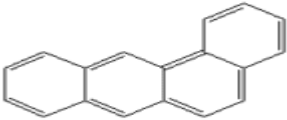
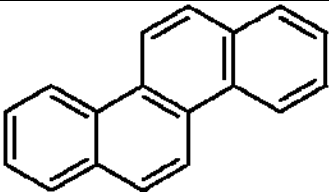
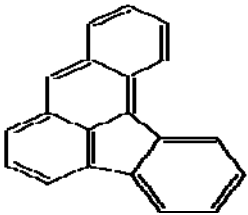
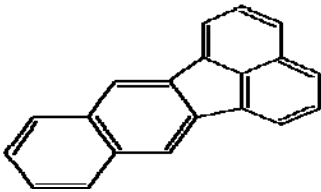
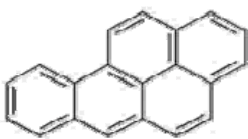
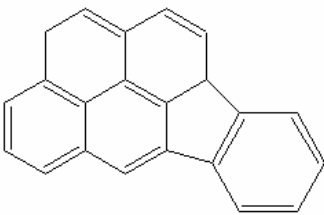
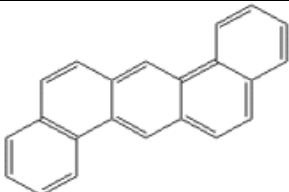
Els HAPs són molt comuns en episodis de contaminació protagonitzats per hidrocarburs. A més a més, una gran quantitat d'ells es sospita o se sap que són cancerígens. De fet, la USEPA, per tal de facilitar-ne la seva gestió, ha definit setze compostos que

respondrien al conjunt de HAPs (taula 2.1). Molts d'aquests compostos han estat classificats per la IARC i per la USEPA com probablement (2A) i possiblement cancerígens en humans (2B).

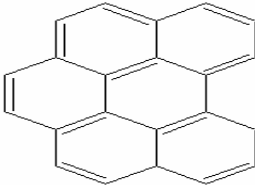
Taula 2.1 HAPs definits per la USEPA

Compostos	Fórmula	Fórmula
Naftalè	$C_{23}H_{18}$	
Acenaftilè	$C_{12}H_8$	
Acenaftè	$C_{12}H_{10}$	
Fluorè	$C_{23}H_{12}$	
Fenantrè	$C_{14}H_{10}$	
Antracè	$C_{20}H_{12}$	
Fluorantè	$C_{16}H_{10}$	
Pirè	$C_{16}H_{10}$	

Taula 2.1 HAPs definits per la USEPA

Compostos	Fórmula	Fórmula
Benzo (a) antracè	$C_{18}H_{12}$	
Crisè	$C_{18}H_{12}$	
Benzo (b) fluorantè	$C_{20}H_{12}$	
Benzo (k) fluorantè	$C_{20}H_{12}$	
Benzo (a) pirè	$C_{20}H_{12}$	
Indè (1,2,3-c,d) pirè	$C_{22}H_{12}$	
Dibenzo (a,h) antracè	$C_{20}H_{14}$	

Taula 2.1 HAPs definits per la USEPA

Compostos	Fórmula	Fórmula
Benzo (g,h,i) perilè	C ₂₀ H ₁₂	

El comportament del HAPS en el medi està condicionat per la seva alta hidrofobicitat. Els HAPs tenen en general solubilitats en aigua molt baixes i elevades constants de repartiment de carboni orgànic (K_{oc}). Aquest fet condiciona que el HAPs es reparteixin a la matèria sòlida del sòl, preferentment a la matèria orgànica. Els HAPs es poden trobar a l'aire adherits a les superfícies de petites partícules sòlides. Es poden degradar en productes de llarga durabilitat al reaccionar amb la llum solar i altres substàncies químiques presents a l'aire, generalment, durant un període que dura de dies a setmanes. La degradació al sòl i a l'aigua triga normalment setmanes i/o mesos i és causada, majoritàriament, per l'acció dels microorganismes (ATSDR, 1995). A més a més, els HAPS es caracteritzen per ser contaminant persistents degut a l'alta estabilitat molecular causada per l'elevat pes molecular i per l'elevada hidrofobicitat. (Heitkamp M., Cerniglia C., 1987; Kanaly R., Harayama S., 2000).

A l'annex B i C es poden consultar les propietats fisicoquímiques i toxicològiques dels HAPs.

2.2.1. El pirè

El pirè és un HAP - format per quatre anells- que pertany als 16 HAPs definits per la USEPA (taula 2.1). És un sòlid cristal·lí que es fon a 156°C. El pirè i els seus derivats s'utilitzen per a la síntesis de tints. Les seves solucions presenten fluorescència blava. Les propietats fisicoquímiques del pirè es poden consultar a l'annex B.

El pirè s'incorpora al medi a través de combustions incompletes, sobretot de vehicles amb motors envellits, emissions de tabac, carbó i petroli. Si atenem a la seva pressió de vapor ($4,5 \times 10^{-6}$ mm Hg a 25°C), s'espera que el pirè romangui a l'atmosfera tant en fase vapor com en matèria particulada. El vapor de pirè es degradarà a l'atmosfera gràcies a les reaccions fotoquímiques produïdes pels radicals hidròxil i els radicals nitrats. La matèria particulada de l'atmosfera es dipositarà al terra per la via humida i per la seca. S'estima que el seu temps de vida mitja a l'atmosfera és de 8 hores (HSDB, 2002).

El pirè romandrà al sòl durant molt de temps (anys), el seu valor de la K_{oc} és de $6,9 \times 10^4$. No s'espera volatització del pirè del sòl sec cap a l'atmosfera, tot i així, si ens basem en la seva constant de Henry ($1,2 \times 10^{-5}$ atm·m³/mol) sí que es pot donar si el sòl està humit, però s'atenuaria pel procés d'adsorció. La biodegradació al sòl és lenta. Els temps de vida mitja al sòl es preveuen de setmanes a anys.

A l'aigua, s'espera que el pirè s'adsorbeixi fortament als sediments. S'estima un temps de vida a l'aigua de 5 a 37 dies. La possible bioconcentració en organismes aquàtics és de moderada a alta (HSDB, 2002).

En els estudis ocupacionals, el pirè pren importància en exposicions per inhalació i per contacte dèrmic. Les exposicions es poden donar a les indústries on es produeix o s'utilitza com a reactiu. No ha estat classificat - ni per la IARC ni per la USEPA - com a cancerigen o mutagen.

2.2. Els surfactants

Els surfactants són substàncies anfífil·liques, tenen una doble afinitat i se'n poden diferenciar dues parts. D'una banda, tal i com es pot veure a la figura 2.2, un grup polar, compost per una cadena hidrocarbonada i d'altra, un grup apolar compost, en general, per un hidrocarbur parafínic. La part polar té afinitat pels solvents polars, particularment l'aigua, mentre que la part apolar té afinitat pels solvents orgànics, en particular pels hidrocarburs, olis o greixos, i repel·leix fortament l'aigua. Per aquesta raó, la part polar es denomina, també, hidrofílica, mentre que la part apolar li correspon el qualificatiu d'hidròfoba.

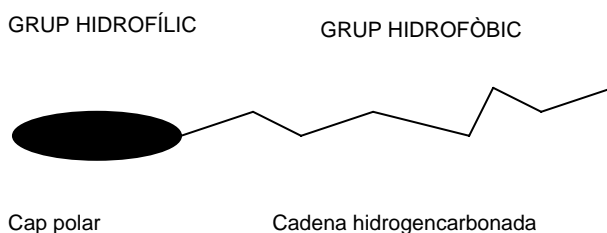


Figura 2.2 Il·lustració esquemàtica d'un surfactant

Així, per satisfer totes dues afinitats, els surfactants han d'estar solvatats per un solvent polar en la part polar i per un solvent orgànic en la part apolar, o, si més no, fora del solvent polar. Aquestes condicions només es donen en la frontera entre dues fases polars i apolars, en l'anomenada interfase. Per tant, les substàncies anfífil·liques tenen una forta tendència a migrar cap a una superfície o interfase. De fet, el mot surfactant prové de l'anglès (*surface-active substance*) fent referència a la seva atracció envers les superfícies. D'aquesta forta afinitat depenen moltes propietats dels surfactants, com la tensió superficial.

La tensió superficial es defineix com la força que actua a la superfície d'un líquid, promovent que el volum contingut posseeixi la menor àrea superficial. Joga un paper determinant en les propietats de les substàncies líquides, com per exemple, l'existència i persistència d'emulsions o d'espumes. Els surfactants es qualifiquen com a molècules tensioactives, el que significa que canvien (redueixen) la tensió superficial. Això proporciona la capacitat d'aquest tipus de substàncies de dissoldre compostos que d'altra forma serien insolubles en un líquid com l'aigua.

Una altra propietat important des del punt de vista de les aplicacions és la susceptibilitat de mullar les superfícies d'un sòlid per un líquid, la qual es defineix mitjançant l'angle de contacte. El mullat es defineix com la propietat que permet el desplaçament d'un fluid per sobre d'un altre. Els surfactants són susceptibles de comptabilitzar l'aigua amb els olis i permeten la formació d'estructures que associïn l'aigua i l'oli en una sola fase, anomenades emulsions.

L'acció humectant i el poder de solubilització estan combinats amb l'acció netejadora de certs tipus d'anfifílics detergents o netejadors en general. Els anfifílics segons la seva acció o aplicació també poden anomenar-se detergents, emulsionants, espumants o dispersants. Adicionalment certs anfifílics poden produir estructures moleculars tals com microemulsions, cristalls líquids, gels o membranes.

Pràcticament, totes les aplicacions dels surfactants provenen de les propietats dels anfifílics en solució i de la capacitat d'adsorbir-se en una superfície o interfase.

Els surfactants quan entren en contacte amb la interfase tendeixen a adsorbir-s'hi i a formar agregats de molècules termodinàmicament estables en solució que reben el nom de micel·les (Sarquella P., 2005). A les micel·les, les molècules s'organitzen de manera que la part hidrofílica del surfactant es disposa encarada al medi aquós i les parts hidròfobes estan en contacte mutu. Les micel·les es formen a una concentració determinada de surfactant, l'anomenada Concentració Micel·lar Crítica (d'ara endavant CMC, figura 2.3). Les micel·les poden agrupar varies desenes o centenars de molècules de surfactants (nombre d'associació); les dimensions i la geometria d'aquestes agrupacions depenen essencialment de l'estructura del surfactant i de l'ambient fisicoquímic.

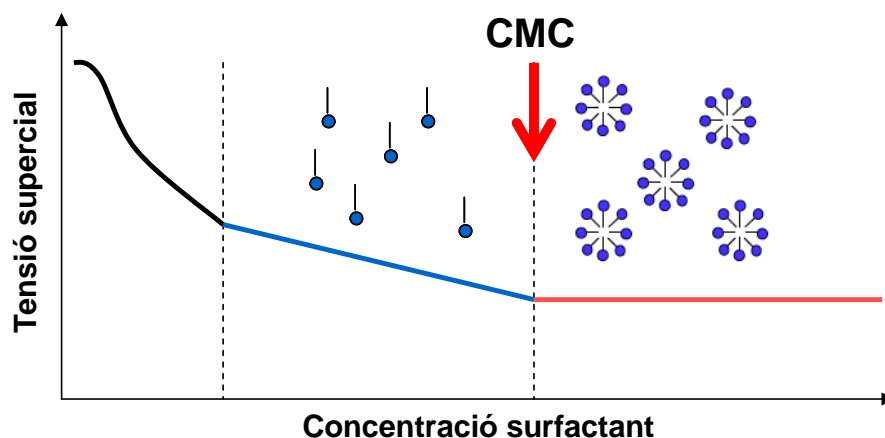


Figura 2.3 Formació de les micel·les en funció de la concentració de surfactant al medi.

La micel·lació produeix un canvi qualitatiu del sistema: la transició del sistema homogeni a un sistema dispers col·loidal microheterogeni. Aquest canvi qualitatiu induïx una variació brusca de les propietats fisicoquímiques del sistema i que es manifesta en la majoria dels casos, per l'aparició d'un punt d'inflexió a les corbes que relacionen els paràmetres fisicoquímiques amb la concentració dels tensioactius.

El valor de la CMC està influenciat per l'estructura del tensioactiu, la presència d'algun electrolit, la presència de compostos orgànics i la temperatura de la solució (Sarquella P., 2005; Rosen M.J., 1989). La mida de gra també és una de les propietats que influeixen en l'assoliment de la CMC.

2.2.1 Tipus de surfactants

Els surfactants es poden classificar en funció de l'origen de la matèria prima: xenobiòtics i biològics. Els primers són tots aquells surfactants que provenen a partir de derivats del petroli fabricats pels humans. Els segons són aquells que provenen a partir de la producció dels microorganismes.

Si atenem a la càrrega neta de la part hidrofílica, els surfactants es poden classificar en: iònics i no iònics. Aquesta classificació s'empra sobretot en els surfactants xenobiòtics.





Si el grup que forma el cap hidrofílic posseeix una càrrega neta es considera iònic. Si està carregat negativament aniónic i en cas d'estar-ho positivament catiónic. Els tensioactius aniónics en solució alliberen ions carregats positivament, els més representatius són els carboxilats (R-COO^-) i els sulfatats (R-OSO_3^-). En canvi, els tensioactius catiónics més comuns són els grups alquilmetil amonis ($\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$) i les hidròxil amines.

Si el cap hidrofílic no posseeix càrrega neta el tensioactiu és no iònic. Aquests surfactants no tenen càrrega a la part polar, no obstant, sí que posseeixen una successió de grups lleugerament hidròfils. Cada grup presenta una feble afinitat per l'aigua. La unió d'aquests grups confereix solubilitat a aquestes molècules que també contenen llargues cadenes carbonades. Normalment els caps dels no iònics estan formats per diverses unitats etoxilades.

Per últim els surfactants anfotèrics varien la càrrega del cap hidrofílic en funció del pH del medi. Segons la natura d'aquests grups la molècula pot ser catiónica o aniónica. Dins d'aquests grups destaquen les alquilbetaines ($\text{RN}^+ (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) i els àcids aminocarbònics.

A la taula 2.2 es mostra una representació a tall esquemàtic la classificació dels surfactants.

Taula 2.2 Classificació dels surfactants. Adaptat de S. González. (2008)

TIPUS DE SURFACTANT	MODEL
Aniònic	
Catiònic	
No iònic	
Anfotèric	

Els biosurfactants estan produïts amb recursos renovables. S'utilitzen multituds de substractes per a la producció de biosurfactants: fonts de carboni soluble (glicerol, glucosa i etanol), substrats immiscibles en aigua (n-alcans i oli d'oliva), i finalment, fonts de nitrogen (sals d'amoni i urea) (Desai J.D., Banat I.M., 1997). Els microorganismes produeixen biosurfactants amb diverses estructures incloent glicolípid, fosfolípid, complexos de polisacàrids-lípids, lipopèptids i hidroxilats (Lin *et al.*, 1994, Urum K., Pekdemir T., 2004).

2.2.1. Aplicacions ambientals dels surfactants

Les propietats dels surfactants poden ser de gran utilitat en la remeiació d'emplaçaments amb aigües subterrànies contaminades. Com ja s'ha dit anteriorment, els surfactants per si sols no són cap tecnologia de remeiació. No obstant, són complements que comporten una millora important en l'eficiència d'altres tecnologies de remeiació, sobretot en les tecnologies de bombeig i tractament i en les tecnologies de degradació biològica.

Les millores aportades pels surfactants es donen tant en assolir la CMC com abans d'assolir-la.

En assolir la CMC, tot i agrupar-se entre ells, els grups hidrofòbics del surfactant també poden associar-se amb grups apolars com els que presenten, per exemple, els derivats del petroli. Quan un surfactant està en contacte amb un hidrocarbur, els grups hidrofòbics del primer s'enllacen amb la superfície molecular del segon formant micel·les. Gràcies a aquesta propietat dels surfactants, les partícules d'hidrocarbur adherides al sòl són remogudes i encapsulades en micel·les o microcàpsules que queden suspeses en l'aigua. Un cop l'hidrocarbur s'ha dissolt en l'aigua es pot gestionar més fàcilment mitjançant tractament, o simplement, per mera dispersió, i, per tant, disminuir-ne la concentració. Els surfactants creen una emulsió de microcàpsules d'aigua-hidrocarbur-surfactant. L'emulsió es forma com a conseqüència de la disminució de la tensió superficial del sistema aigua-hidrocarbur, es poden arribar a valor baixos de (10^{-3} dines/cm) (NAVFAC, 2002).

No obstant, a valors inferiors de la CMC també es poden observar canvis a les propietats fisicoquímiques del sistema. Els monòmers del surfactant incrementen l'angle de contacte entre el sòl i el contaminant hidrofòbic, d'aquesta manera es promou la separació del contaminant de les partícules del sòl.

2.2.2. Els surfactants: un complement de la remeiació.

En cas que s'opti pel bombeig i tractament, els surfactants s'afegeixen a l'aqüífer contaminat mitjançant la injecció a través d'un piezòmetre aigües amunt del plomall de contaminació, després s'instal·la un altre piezòmetre aigües avall del plomall que succiona l'emulsió surfactant-hidrocarbur-aigua (figura 2.4). En el cas de la bioremeiació el funcionament serà el mateix, però no caldrà el piezòmetre de succió.

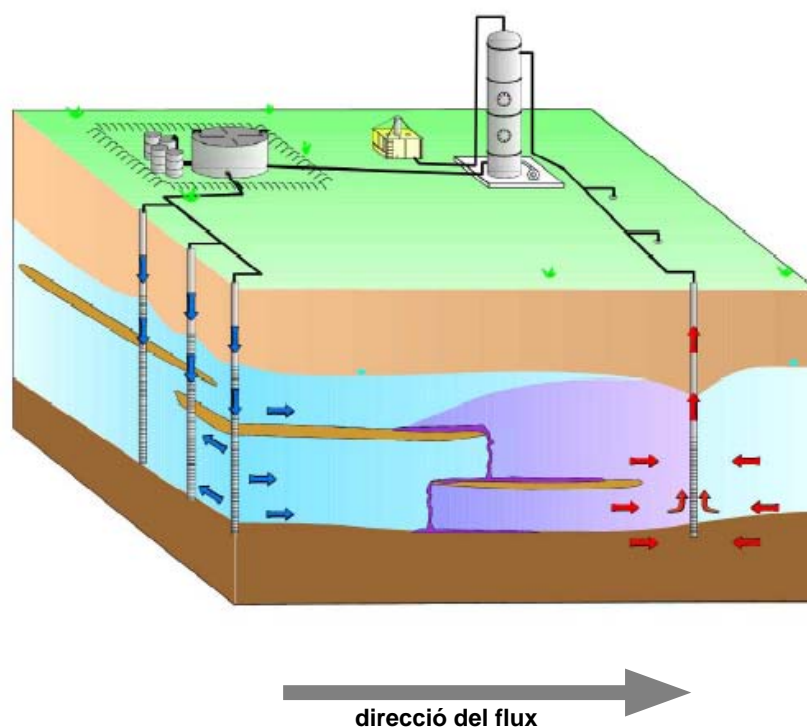


Figura 2.4 Esquema d'aplicació en el medi d'un surfactant (NAVFAC, 2002)

Existeixen varis factors limitants que condicionen l'acció d'un surfactant. Les característiques del terreny han de ser cuidadosament estudiades abans de l'aplicació dels surfactants. Influeixen determinantment els trets geològics de l'emplaçament i les propietats del contaminant. En general, s'ha obtingut millors resultats en subsòls més permeables que no pas en subsòls on hi ha estrats impermeables que impedeixen la mobilització vertical del surfactant. L'eficiència d'extracció depèn de la conductivitat hidràulica del terreny. A altes permeabilitats (per sobre de $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$) els resultats són millors (Mulligan C. N., *et al.*, 2001). Altres condicionants que poden actuar com limitants del procés són: la conductivitat elèctrica, l'àrea del sòl afectada, el contingut en carboni orgànic i el pH del sòl. El contaminant també pot influir negativament influenciant en factors com la viscositat, densitat, solubilitat a l'aigua i coeficient de proporció octanol/aigua (Nocentini M., *et al.*, 2000; NAVFAC, 2002).

L'elecció del tipus de surfactant davant un episodi de contaminació resulta determinant. Existeixen més de 3.000 tipus de surfactants que tenen diferents propietats i ofereixen

diferents efectes davant contaminants diferents. L'elecció del millor surfactant s'ha de basar en el coneixement de la millor combinació d'aquests 3.000 surfactants. Un factor important són les interaccions que poden tenir lloc entre el tensioactiu i el medi i, alhora, amb els microorganismes. Per millorar la bioaccessibilitat dels contaminants, els surfactants haurien de ser capaços d'incrementar la solubilitat d'aquests i la seva transferència de matèria (Franzetti A., *et al.*, 2008).

2.2.3. Implicacions ecològiques dels surfactants

Tot i els grans avantatges que poden oferir els surfactants, també poden convertir-se en un contaminant. De fet, els tensioactius confereixen una greu problemàtica ambiental. Abans de qualsevol aplicació, es recomana fer una avaluació del destí ambiental i de la toxicitat dels surfactants per preveure si hi haurà una acumulació del surfactant al sòl (Franzetti A., *et al.*, 2006).

El destí ambiental del surfactant al sòl està condicionat per les propietats fisico-químiques de les molècules i per les característiques del sòl. Les característiques que descriuen el caràcter nociu pel medi ambient dels surfactants són, principalment, la toxicitat de l'aigua, la biodegradabilitat i la bioacumulació.

Les característiques de sorció i la biodegradabilitat del surfactant són les propietats que més afecten la mobilitat i el temps de residència del surfactant al sòl. Per ser efectiva la millora en la biodegradació i respectuosa amb el medi ambient, l'addició del surfactant ha de ser el més curta possible en el temps. El surfactant haurà de ser el menys persistent i tòxic possible, a més a més, per aplicacions in situ, no ha de ser afí al sòl, per tal de facilitar la seva distribució a través de tot el perfil del sòl.

Les principals característiques a les que s'han d'atendre per avaluar la toxicitat del surfactant segons Jönsson B., *et al.* (1995) són:

1. la biodegradació anaeròbia;
2. la toxicitat crònica;
3. l'efecte en la funció de les plantes de tractaments d'aigües residuals;

4. la toxicitat en la producció dels surfactants; i,
5. aspectes relacionats amb el cicle de vida

La toxicitat en l'aigua es pot mesurar en els peixos, la *daphnia* o l'algues. La toxicitat és donada per LC_{50} (per peixos) o l' EC_{50} (*daphnia* o algues; estàndards EC per concentració efectiva). Els valors de concentració per sota de 1 mg/l després de 96 hores de l'assaig en peixos o aigües i 48 h en *daphnia* són considerats com a tòxics. Els surfactants respectuosos amb el medi ambient haurien de tenir concentracions superiors a 10 mg/l (Jönsson B., *et al.*, 1995).

La biodegradació és un procés dut a terme pels bacteris presents de forma natural en el medi. Degut a una sèrie de reaccions enzimàtiques, la molècula de surfactant és reconvertida, finalment, a CO_2 , aigua i òxids d'altres elements. Si un surfactant no experimenta una biodegradació natural significa que és estable i persisteix en el medi ambient.

En els tests de biodegradació és important considerar si la taxa de degradació està condicionada per la concentració, el pH i/o la temperatura. L'efecte de la temperatura és important. La taxa amb la que molts compostos químics es degraden en les plantes de tractament d'aigües residuals pot arribar a variar en un factor de 5 entre l'estiu i l'hivern al nord d'Europa.

Els compostos altament hidròfobs són persistents al medi. La bioacumulació pot ser mesurada directament en els peixos, però, sovint, es calcula a partir del logaritme del valor de la constant de repartiment octanol-aigua. Un surfactant es considera bioacumulable si aquest logaritme és superior a 3.

La gran majoria de surfactants tenen el logaritme inferior a tres, per tant, la bioacumulació no es considera un paràmetre important.

3. Estudi preliminar de l'afinitat del pirè pels sòls artificials

3.1. Introducció de l'estudi preliminar

3.1.1. Fonaments teòrics de l'adsorció

L'adsorció és un fenomen fisicoquímic que es defineix com l'acumulació d'un compost (solut) a la interfície entre una superfície sòlida i la solució que l'envolta. Anomenem adsorbent a la fase que s'adsorbeix, adsorbat a qualsevol substància (solut) que és adsorbida i adsorptiu a la molècula o ió en solució que té la capacitat de ser adsorbit (Sparks D.L., 1995).

L'adsorció regeix les concentracions que hi haurà a la fase aquosa i la fase sòlida del sòl. Quan s'assoleix l'equilibri, les concentracions de solut a la fase sòlida ($C_{\text{sòl}}$) i a la fase aquosa (C_{aigua}) determinaran la constant de repartiment sòl/aigua (K_d), tal i com es pot veure a l'equació 3.1, on:

$$C_{(\text{sòl})} \leftrightarrow C_{(\text{aigua})} \quad K_d = \frac{C_{\text{sòl}}}{C_{\text{aigua}}}$$

equació 3.1

$C_{(\text{sòl})}$: concentració en equilibri al sòl ($\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$);

$C_{(\text{aigua})}$: concentració en equilibri al sòl ($\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$);

K_d : constant de repartiment sòl-aigua ($\text{L} \cdot \text{Kg}^{-1}$).

L'adsorció és un procés de transferència de matèria que determina part de la mobilitat dels contaminants al medi. El sòl actua com un filtre químic i biològic dels contaminants reduint, en alguns casos, l'impacte d'aquestes substàncies al medi ambient. Els components de la fase aquosa es repartiran segons la seva afinitat a la fase sòlida. Si un compost té una alta afinitat per la matèria sòlida, la seva concentració a la fase aquosa es reduirà i en conseqüència la concentració a la fase sòlida augmentarà. En definitiva,

l'adsorció provoca la retenció del compost i evita el seu transport fins a les aigües subterrànies. La K_d dependrà de les característiques del sòl, és a dir, del seu contingut en matèria orgànica, del contingut i el tipus d'argila, de la capacitat d'intercanvi o de l'acidesa, i també d'alguns paràmetres fisicoquímics associats a l'adsorbent. Per tant, la K_d vindrà determinada per tots aquells components del sòl en els que el compost o compostos estudiats es puguin quedar retinguts a la seva superfície. Així, Schwarzenbach R., *et al.*, (1993) redefineix l'equació 3.1 com la següent expressió:

$$K_d = \frac{C_{om} \cdot f_{om} + C_{min} \cdot A + C_{ie} \cdot A + C_{rxn} \cdot \sigma_{rxn} \cdot A}{C_{aigua\ neutra} + C_{aigua\ ionitzada}}$$

equació 3.2

on:

C_{om} : concentració d'adsorbent associat amb la matèria orgànica del sòl ($\text{mol} \cdot \text{Kg om}^{-1}$);

f_{om} :fracció existent de matèria orgànica en el sòl ($\text{Kg}_{om} \cdot \text{Kg}^{-1}\text{sòl}$);

C_{min} : concentració d'adsorbent associat a les superfícies minerals ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$);

A : àrea de la superfície mineral per massa de sòlid ($\text{m}^2 \cdot \text{Kg}^{-1} \text{ sòl}$);

C_{ie} : concentració d'adsorbent ionitzat ($\text{mol} \cdot \text{mol superfície amb càrrega}^{-1}$);

σ_{ie} : concentració de les càrregues a la superfície sòlida ($\text{mol superfície carregada} \cdot \text{m}^{-2}$);

C_{rxn} : concentració d'adsorbat que participa en una reacció reversible ($\text{mol} \cdot \text{mol rxn}^{-1}$);

σ_{rxn} : concentració de llocs reactius a la superfície sòlida ($\text{mol rxn} \cdot \text{m}^{-2}$);

$C_{aigua\ neutra}$: concentració d'aigua neutra ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

$C_{aigua\ ionitzada}$: concentració d'aigua ionitzada ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Tradicionalment, l'adsorció dels compostos orgànics només s'ha relacionat amb la matèria orgànica del medi. Així, l'equació 3.2 per substàncies orgàniques es pot simplificar de tal manera que la K_d és igual al producte entre la fracció de matèria orgànica (f_{oc}) i el coeficient de partició de carbó orgànic (K_{oc}) (equació 3.3).

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

No obstant, ha estat àmpliament demostrat que l'equació 3.3 no es compleix en casos on la fracció de matèria orgànica és inferior al 0,1% (Schwarzenbach and Westall, 1981; Karickhoff 1984; Curti et al., 1986; Rebhun et al., 1992; Onken and Traina, 1997; Chiou C., et al. 1998; Shen and Jaffé, 2000). En els ambients on el sòl no inclou grans quantitats de matèria orgànica, la superfície mineral és significativa en l'equilibri d'adsorció.

Hi ha nombrosos models que intenten descriure el fenomen de l'adsorció, entre aquests cal destacar els models de la isoterma de Freundlich i Langmuir.

3.1.2. L'adsorció dels HAPs i del pirè al sòl

L'adsorció dels Hidrocarburs Aromàtics Policíclics, com el pirè, a la superfície del sòl, sediments i sediments dels aqüífers és ben sabut que es regeix, en part, per les propietats de la matèria orgànica i la composició mineral del sòl i sediment (Schwarzenbach and Westall, 1981; Karickhoff 1984, Weber et al., 1992; Huang et al., 1996; Luthy et al., 1997 Mader et al., 1997; Allen-King et al., 2002; Nguyen and Ball, 2006; Pignatello et al., 2006). La majoria d'aquests treballs coincideixen a destacar que el contingut de matèria orgànica del sòl és un dels factors més relacionats amb la seva capacitat d'adsorció.

Hi ha varis mecanismes que podrien explicar el fenomen d'adsorció dels HAP's amb les superfícies minerals, aquests són:

1. **Mecanisme de càrrega induïda dipol-dipol:** poden existir càrregues induïdes dipol-dipol entre compostos hidrofòbics no polars i superfícies minerals carregades positivament (Mader, B.T., *et al.*, 1997)
2. **Una altra explicació està basada en la interacció entre cations del medi i electrons- π dels anells aromàtics** (Zaric, E. 2003).

3.1.3 Objectius específics

Amb l'objectiu general d'estudiar l'eficiència de desadsorció del pirè per varis surfactants, és necessari avaluar prèviament l'afinitat del pirè envers el sòl. Aquesta està regida pel fenomen d'adsorció que condiciona el repartiment del pirè entre la fase sòlida i líquida. Així, **l'objectiu d'aquest apartat és estudiar la distribució del pirè envers els sòls artificials i l'aigua.**

3.2 Materials i mètodes de l'estudi preliminar

Per estudiar els processos cinètics d'adsorció es realitzen experiments en agitació contínua anomenats experiments en *batch*. Aquests tenen l'objectiu d'estudiar l'equilibri d'adsorció d'un sòl completament assecat en una solució aquosa en contacte amb una solució d'un determinat compost. Una vegada el compost es posa en contacte amb el sòl aquest es va adsorbint fins assolir l'equilibri.

3.2.1 Materials

i. Sòl

Es prepara una mescla de materials fins i sorres, simulant un sòl sense matèria orgànica. El sòl es prepara a partir d'una barreja artificial de materials fins (argiles i llims) i de sorra fina.

Per preparar el sòl, primer de tot es separen per granulometries seguint la UNE-EN 933-1:1998 les mostres de sorres i les de materials fins. Tant la mostra d'argila com la mostra de sorra es renten amb aigua destil·lada, per tal de netejar totes les impureses. Tot seguit s'asseca a l'estufa durant 24 hores a 105°C amb l'objectiu d'eliminar qualsevol resta d'humitat. La mostra de sorra s'obté de la platja del Bogatell de Barcelona. La mostra de sorra es garbella amb un joc de tamisos de 2 -1- 0,5 - 0,25 - 0,125 - 0,063 mm amb tapa i fons hermètics (imatge3.1), seguidament es selecciona la mostra de sorra fina, amb una mida de gra entre 0,25 i 0,5 mm. La mostra s'emmagatzema en pots de PVC que són rentats prèviament amb una solució d'àcid clorhídric al 20% m/m.



Imatge 3.1 Garbellador estàndard.
Elaboració pròpia. Desembre 2009.

La mostra de fins s'obté de Bellaterra, corresponen a argiles del Neogen del Vallès. Són argiles d'ambients sedimentaris de transició amb un contingut elevat de carbonats. La mostra es tritura i es garbella pel tamís de 0,063 mm; també s'emmagatzema en els pots de PVC rentats i assecats perfectament. Els pots on es guarden les argiles no contenen traces d'humitat, per tal d'evitar que les argiles formin agregats i garantir la barreja homogènia del sòl.

ii. Pirè

El pirè s'obté de la casa comercial Sigma-Aldrich. És pirè al 99,50%. El seu aspecte és de cristalls groguencs.

El pirè es solubilitza en aigua, assumint que s'assolirà la solubilitat màxima (135 ppb). S'hi afegeix, també, 0,01 M de clorur de sodi i acida sòdica fins assolir 1g/L. El clorur sòdic s'afegeix per estabilitzar la força iònica de la solució i l'acida sòdica s'afegeix per eliminar la possible activitat biològica del sòl. L'ampolla roman amb 1,0 gram de pirè en agitació (130 rev/min) 24 hores abans de l'experiment. Posteriorment, es decanten 500 mL d'aigua

amb pirè solubilitzat a una altra ampolla, es pren la mostra de pirè inicial, i s'hi afegeix el sòl.

3.2.2 Metodologia experimental

Per realitzar els estudis d'adsorció es preparen diferents quantitats de sòl amb diferents granulometries (taula 3.1).

Taula 3.1 Quantitats de sòl i granulometries de sòl

	Quantitat (g)	Argila (%)	Sorra (%)
Sòl A	1	1,00	90,00
	5		
	10		
	20		
Sòl B	1	5,00	95,00
	5		
	10		
	20		
Sòl C	1	20,00	80,00
	5		
	10		
	20		

L'adsorció té un comportament exponencial en el temps, per tant les mostres es prenen sota un criteri exponencial. El primer experiment que es realitza es fa en 24 hores, com que no se sap quin serà el temps requerit per l'equilibri. Els resultats mostren que en la primera hora s'adsorbeix tot el pirè, per tant, els següents experiments es plantegen en dues hores. Concretament, tal i com es pot veure a la taula 3.2, es prenen 8 mostres en el transcurs de 2 hores: la primera instant després d'afegir-hi el pirè, les tres següents cada 10 minuts, les 2 següents cada 15 minuts i les dues darreres cada 30 minuts.

Taula 3.2 Temps de presa de mostra

Experiment 1		Experiment 2	
Temps total = 24 hores		Temps total = 2 hores	
Mostra inicial		Mostra inicial	
Mostra 1	15 min	Mostra 1	30 segons
Mostra 2	30 min	Mostra 2	10 minuts
Mostra 3	1 hora	Mostra 3	20 minuts
Mostra 4	2 hores	Mostra 4	30 minuts
Mostra 5	3 hores	Mostra 5	45 minuts
Mostra 6	5 hores	Mostra 6	60 minuts
Mostra 7	8 hores	Mostra 7	90 minuts
Mostra 8	24 hores	Mostra 8	120 minuts

Es prenen aproximadament 2 mL de mostra amb una pipeta *Pasteur*, posteriorment es transfereixen a un *Ependorf* i es centrifuguen durant deu minuts a deu mil revolucions, seguidament el sobrenedant es transfereix a un vial per poder quantificar el pirè al cromatògraf gas.



Imatge 3.2 Agitació dels sòls a 130 rpm durant l'experiment d'adsorció. Elaboració pròpia, març 2009.

3.2.3. Metodologia analítica

Les mostres s'analitzen en un cromatògraf gas (GC8690N, Agilent, Espanya) equipat amb un detector de flama ionitzant (FID). La columna utilitzada és la Zebron ZB-5HT Inferno (Agilent, Espanya). La temperatura inicial es manté a 50°C durant 1 minut, llavors s'incrementa a raó de 7°C/minut fins assolir 320°C, tot seguit augmenta 20°C/minut fins assolir els 400°C. La concentració de pirè és determinada després de la calibració del mètode amb mostres estàndards de pirè.

3.3 Resultats i discussió de l'estudi preliminar

Els resultats d'adsorció es presenten a mode de gràfic. Les figures 3.2, 3.3 i 3.4 mostren la concentració del pirè en solució en funció del temps durant el procés d'adsorció fins assolir l'equilibri. A l'annex D es poden consultar les taules amb els resultats numèrics de l'adsorció.

Les concentracions inicials de pirè a l'aigua són molt superiors a la solubilitat màxima (135 ppb). El més probable és que petites partícules de pirè s'hagin transvasat d'una ampolla a una altra.

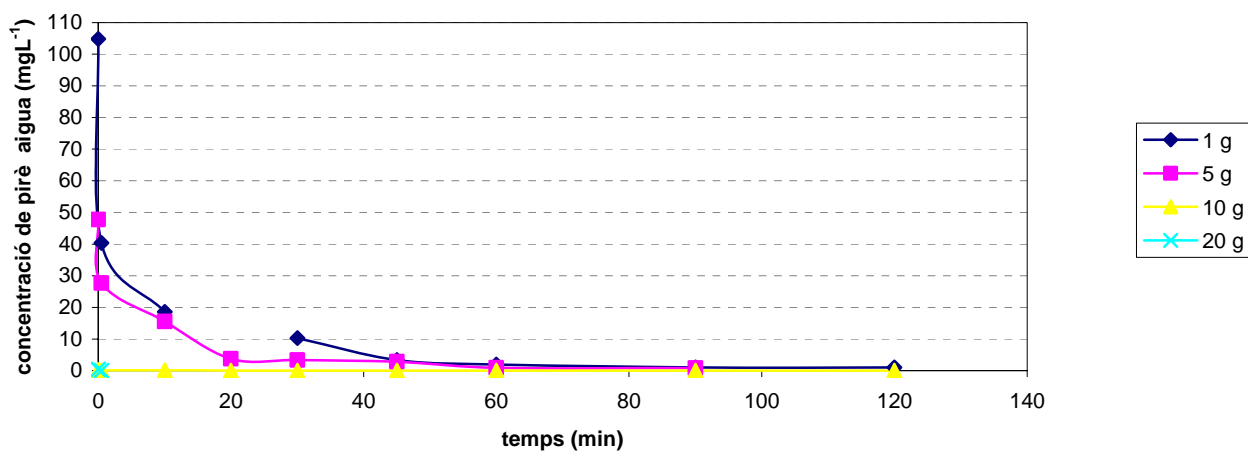


Figura 3.1 Cinètica d'adsorció del sòl A (1% argila, 99% sorra)

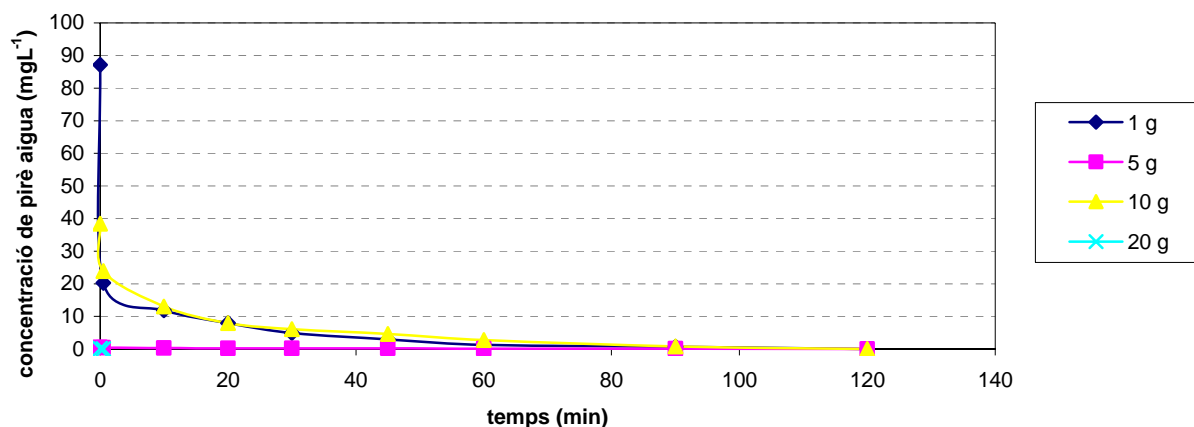


Figura 3.2 Cinètica d'adsorció del sòl B (5% argila, 95% sorra)

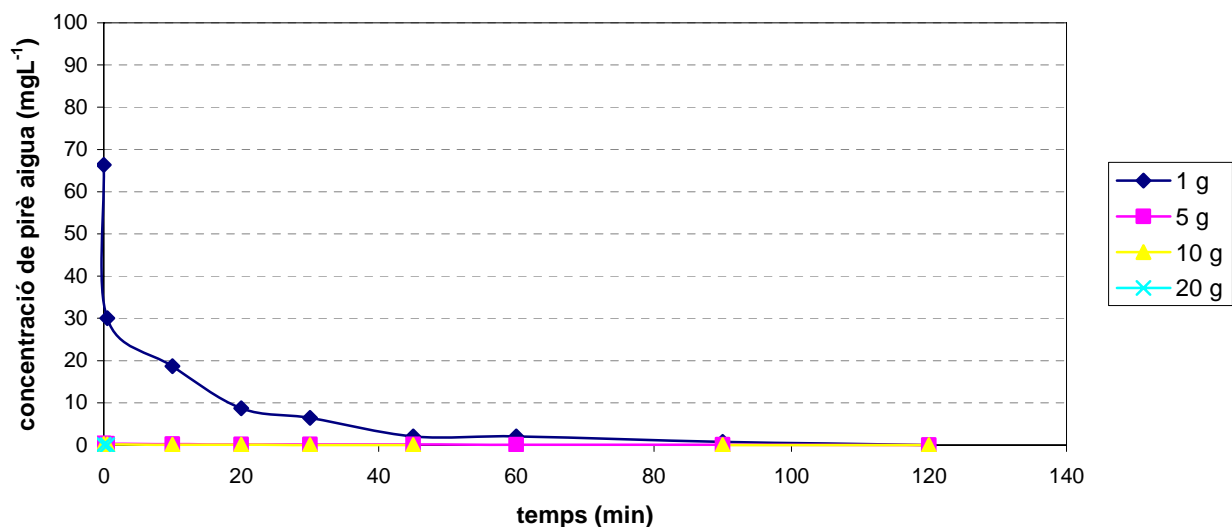


Figura 3.3 Cinètica d'adsorció del sòl B (20% argila, 80% sorra)

El pirè, tot i ser un compost orgànic, s'adsorbeix a una superfície mineral (argila i sorra). Tot i que la cinètica d'adsorció és molt ràpida, en només una hora pràcticament el 100% del pirè s'ha adsorbit a les superfícies de l'argila i de la sorra. Així, en casos de contaminació reals, el pirè quedarà adsorbit ràpidament a la matriu sòlida del medi.

S'observa que totes les cinètiques d'adsorció del pirè al sòl són, tal com diuen les lleis de l'adsorció, exponencials. En els primers moments del vessament el sòl adsorbirà la major part del pirè. El fet que el pirè romangui a la matriu sòlida dificultarà la seva mobilitat. Les

contaminacions per pirè romandran a prop del focus principal, seran poc mòbils i, per tant com que tota la concentració de pirè s'haurà concentrat en molt poc espai, s'assoliran concentracions molt elevades.

Les concentracions que s'estableixen en l'equilibri no es poden determinar. Si bé són totes inferiors a 10 ppb, el cromatògraf utilitzat no pot determinar quina és exactament la concentració d'equilibri en l'aigua. Aquest fet condiciona el càlcul de les isoterms de Langmuir o Freundlich.

Respecte de les quantitats de sòl utilitzades, a les figures 3.2, 3.3 i 3.4 s'observa que les corbes d'adsorció de menys quantitat de sòl tendeixen a disminuir més lentament la seva concentració a l'aigua. També s'observa que a la corba de 20 grams, a partir de la segona mostra ja no es pot quantificar més. De fet, s'observa que a més quantitat de sòl major velocitat d'adsorció, independentment de la relació sorra - argila que hi hagi.

Si el vessament es produeix per sobre de la zona saturada, el pirè s'adsorbirà a la zona no saturada i a molts pocs metres del focus. El pirè romandrà adsorbit a la fase sòlida del medi, ho farà molt ràpidament. Si no es produeix un vessament de molta quantitat difícilment percolarà fins a les aigües subterrànies. Si es produeix, probablement es formarà fase lliure. Tot i ser estrany que els vessaments siguin només d'un producte, si hi ha un vessament només de pirè la fase lliure que formarà serà més densa que l'aigua.

Si es produeix per sota del nivell freàtic (per exemple un tanc subterrani), el pirè també s'adsorbirà a la matriu sòlida del medi. Igualment, grans quantitats de pirè esdevindran fase lliure.

3.4 Conclusions de l'estudi preliminar

El fenomen d'adsorció en els contaminants orgànics, com el pirè, sovint només es relaciona amb la matèria orgànica (equació 3.3). No obstant, en cas de no haver-hi matèria orgànica, els contaminants orgànics també s'adsorbeixen a la fracció mineral del sòl. **En medis on la matèria orgànica és quantitativament poc important, com és en molts casos el subsòl, s'ha de considerar la fracció mineral del medi en els estudis d'adsorció del pirè.** Tot i que qualitativament la matèria orgànica té més capacitat d'adsorció, quantitativament la fracció mineral és molt més important. En un sòl profund, a més, la capacitat d'adsorció de la matèria orgànica està limitada per la porositat.

La fracció mineral del sòl no només adsorbeix gairebé el 100% del pirè, sinó que ho fa a molta velocitat. Petites quantitats de sòl adsorbeixen el 99 % de pirè en tan sols dues hores. Aquesta cinètica d'adsorció provocarà que en cas d'un vessament, **el pirè es concentri en la zona no saturada i tingui molt poca mobilitat.** Aquest fet, condicionarà la remeiació de l'emplaçament. Probablement el principal entrebanc serà l'accés al contaminant. Si el contaminant no es transporta, significa que roman en el lloc del vessament, és a dir, soterrat i probablement sota edificis, fet que dificulta enormement la remeiació. D'altra banda, si no es transporta, no es dispersa i està més concentrat, fet que provocarà que:

1. el contaminant en major concentració serà més tòxic;
2. facilitarà la remeiació, ja que no s'ha dispersat i el cas de contaminació està molt localitzat en l'espai; i
3. l'extracció del contaminant ex-situ serà més fàcil.

Estudiar el fenomen d'adsorció en contaminants altament hidròfobs, com el pirè, és molt complex. Durant la decantació de l'aigua amb pirè solubilitzat, probablement, es van traspasar també petites partícules en suspensió de pirè a l'aigua. Aquest fet va provocar que les concentracions inicials de pirè, que haurien de ser vora la solubilitat màxima, es multipliquessin per 100. D'altra banda, cada experiment s'ha iniciat amb concentracions molt diferents de pirè, la qual cosa impedeix poder comparar si la granulometria del sòl té una incidència en el fenomen d'adsorció. Tot i així, en tots els experiments tot el pirè ha estat adsorbit en molt poc temps, la qual cosa ens indica la gran capacitat d'adsorció del sòl.

4. Estudi de la desadsorció del pirè amb diferents surfactants

4.1 Introducció de l'estudi de desadsorció

Si la quantitat de pirè vessada al medi és petita, les seves propietats fisicoquímiques i les forces interfacials dels col·loids faciliten la seva retenció als porus de la zona no saturada del medi (Fountain, J.C., 1992; Morrow, N.R. 1998). Si és gran es forma fase lliure. El bombeig pot arribar-ne a extreure la major part, tot i així, gairebé sempre queda una part romanent de contaminant que no es pot extreure pel bombeig. Les restes de contaminant han de ser extretes mitjançant altres mètodes que puguin vèncer les forces col·loids. Els surfactants compleixen aquests requisits i poden ser una solució.

4.1.2 Procés de desadsorció de contaminants hidrofòbics mitjançant surfactants

En aplicar el surfactant al medi, les seves molècules s'orienten de tal manera que la cadena hidròfoba es disposa en contacte amb un ambient hidròfob (altres cadenes hidròfobes i/o el contaminant) i el cap hidrofílic es disposa en contacte amb l'aigua (figura 4.1).

A concentracions baixes de surfactant, les molècules de tensioactiu existeixen com a monòmers en el medi aquós formant una monocapa a la interfase aire-aigua. En augmentar la seva concentració, continua la seva adsorció a la interfase fins assolir una concentració determinada –la CMC–, en la qual el monòmer extra no s'adsorbeix i s'agrega en forma de micel·les esfèriques. El creixement micel·lar degut, per exemple, a l'augment de la concentració del tensioactiu, indueix la formació de micel·les amb morfologies diferents a l'esfèrica: micel·les de tipus disc i micel·les cilíndriques.

A la figura 4.1 es pot veure, de forma esquemàtica, com les micel·les de surfactant atrapen al contaminant. Primer, la part hidròfoba del surfactant s'adsorbeix al contaminant, quan s'ha assolit la CMC, les micel·les segresten el contaminant atrapat.

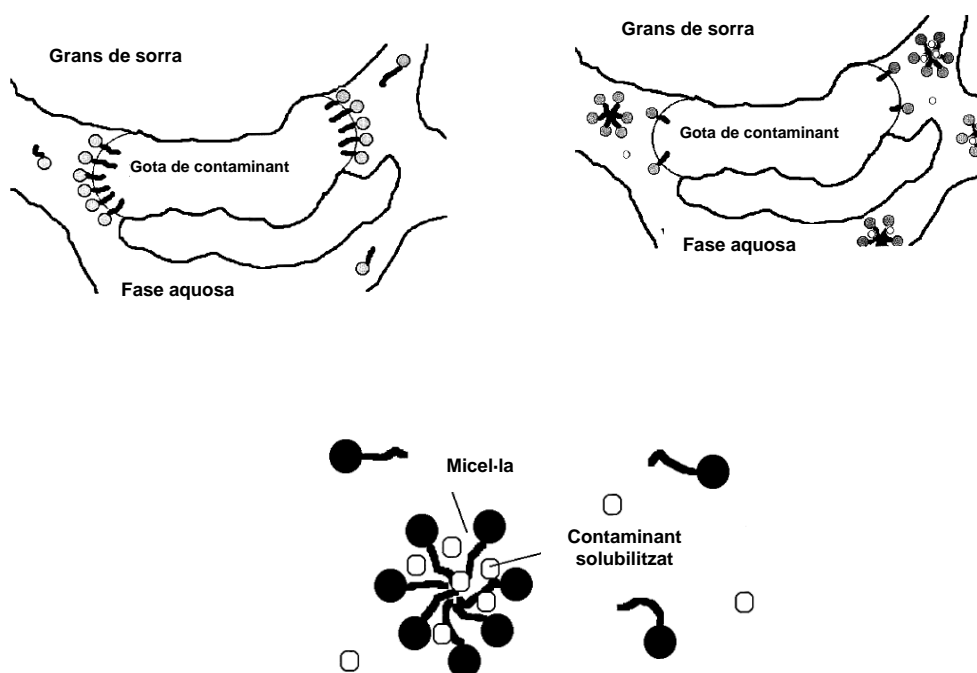


Figura 4.1 Procés esquemàtic de desadsorció. Adaptat de Harwell J., *et al.*, 1999

La micel·lació produeix un canvi qualitatiu del sistema: la transició d'un sistema homogeni a un sistema dispers col·loidal microheterogeni. Aquest canvi qualitatiu ve acompanyat d'una variació brusca de les propietats fisicoquímiques del sistema. Es manifesta, en la majoria dels casos, per l'aparició d'un punt inflexió en les corbes de la variació del paràmetres fisicoquímics en funció de la concentració de tensioactiu. En els tensioactius iònics, quan comença el procés de l'associació micel·lar, es produeix un punt d'inflexió en l'augment de la conductivitat de la solució en relació a la concentració de tensioactiu. En els no iònics, la propietat fisicoquímica que es veu afectada és la tensió superficial. En el moment de la micel·lació es produeix una solució col·loidal semitransparent i termodinàmicament estable on quantitats equivalents de dos fluïds –aigua i hidrocarbur –

formen una sola fase per l'acció d'un tensioactiu amb un balanç hidròfil-lipòfil adequat (Danielsson I., Lindman B., 1981).

Quan la micel·la del surfactant segresta un microvolum de contaminant, s'estableix una constant de repartiment de contaminant entre la gota i la micel·la (K_{mc}) que es pot expressar segons l'equació 4.1 (Jafvert C. T., *et al.*, 1994), on:

$$K_{mc} = \frac{S_{mic}}{S_w C_{mic}}$$

equació 4.1

K_{mc} : constant de repartiment contaminant micel·la – gota ($L \cdot Kg^{-1}$);

S_{mic} : concentració de contaminant a la micel·la ($mg \cdot L^{-1}$);

S_w : solubilitat del contaminant a l'aigua ($mg \cdot L^{-1}$);

C_{mic} : concentració micel·lar crítica ($Kg \cdot L^{-1}$).

En el moment en que la concentració de contaminant a la fase aquosa sigui superior a la de la solubilitat màxima, s'establirà una solubilitat aparent. La solubilitat aparent agrupa la concentració de contaminant present a l'aigua per la pròpia solubilitat i la concentració present a l'aigua a través de les micel·les del surfactant i es pot expressar segons l'equació 4.2 (Jafvert C. T., *et al.*, 1994), on:

$$S_w^* = S_w + C_{mic} K_{mc} S_w$$

equació 4.2

S_w^* : solubilitat aparent del contaminant ($mg \cdot L^{-1}$).

Igualment, quan s'afegeix un surfactant al medi, l'equilibri d'adsorció es desajusta. La K_d inicial del sistema varia a causa de la presència d'una substància amfòtera. Així, la K_d

aparent (K_d^*) del sistema es pot representar mitjançant l'equació 4.3 (Edwards D. A., *et al.*, 1994; Sun S., Inskeep W.P., 1995), on:

$$K_d^* = \frac{K_d + C_{\text{sorb}} K_{\text{sf}}}{1 + C_{\text{mic}} K_{\text{mic}}}$$

equació 4.3

K_d^* : constant d'equilibri sòl-aigua aparent ($\text{L}\cdot\text{Kg}^{-1}$);

K_d : concentració d'equilibri sòl-aigua real ($\text{L}\cdot\text{Kg}^{-1}$);

C_{sorb} : concentració de surfactant adsorbid al sòl ($\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}$);

K_{sf} : constant de distribució sòl-aigua del surfactant ($\text{L}\cdot\text{Kg}^{-1}$);

C_{mic} : concentració micel·lar crítica ($\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}$);

K_{mic} : constant micel·lar ($\text{L}\cdot\text{Kg}^{-1}$).

Tal com es veu a l'equació 4.3. les concentracions en equilibri depenen de la K_d inicial, i aquesta, tal i com s'ha esmentat al capítol 3 depèn de la concentració mineral del sòl (equació 3.2). Alhora, les concentracions micel·lars crítiques es donen quan els surfactants –en forma de monòmers- hagin interactuat amb el sòl del medi i per tant quants més espais d'interacció tingui el medi més concentració inicial de surfactant és necessària. Així, la CMC depèn de la capacitat d'intercanvi catiónic del medi, i aquesta depèn de la superfície específica del sòl que està estretament relacionada amb la granulometria i la mineralogia.

Tradicionalment, la CMC s'ha considerat universal per a cada surfactant, no obstant no hi ha consens a la bibliografia sobre la CMC dels surfactants; probablement es deu a que s'han calculat en medis diferents. A la taula 4.1 es pot veure un recull de les CMCs d'un dels surfactants més àmpliament citats en la literatura científica, el Tween 80.

Taula 4.1 Concentracions Micel·lars Críiques del Tween 80

CMC (mgL ⁻¹)	Referència
32,75	Kim. I.S., <i>et al.</i> , 2001
23,58	Franzetti A., <i>et al.</i> 2006
133,62	Yu H., <i>et al.</i> , 2007
13,10	Yuan S., <i>et al.</i> , 2000

4.1.3 Objectius específics

Tot i saber-se que la CMC del surfactant, i per tant l'eficiència de desadsorció, depèn del medi, no s'han realitzat estudis que comparin efectivitats de medis. **L'objectiu d'aquesta part del treball és estudiar l'eficiència de tres surfactants en la desadsorció del pirè en tres sòls artificials.**

4.2. Materials i mètodes de l'estudi de desadsorció

4.2.1. Materials

i. Sòl

Per estudiar la desadsorció es preparen 10 grams de sòl amb diferents granulometries, les mateixes que per l'estudi d'adsorció (taula 4.2). Les argiles i les sorres són les mateixes que s'han utilitzat per l'estudi d'adsorció, les seves característiques es poden consultar a l'apartat 3.2.

Taula 4.2 Granulometries pels diferents sòls

	Argila (%)	Sorra (%)
Sòl A	1,00	90,00
Sòl B	5,00	95,00
Sòl C	20,00	80,00

ii. Pirè

El pirè s'obté de la casa Sigma-Aldrich. És pirè al 99,50%. El seu aspecte és de cristalls groguencs.

iii. Surfactants

L'estudi de desadsorció es du a terme amb tres surfactants no iònics: Tween 80, Gold Crew i BS-400.

El surfactant Tween 80 (polisorbat-80) és un surfactant no iònic àmpliament citat a la literatura científica, hi ha nombrosos treballs que han estudiat la seva eficiència de desadsorció en HAPs (Yuan S., *et al.*, 2000; Karangundux A., *et al.*, 2007; Yu H., *et al.*,

2007; Franzetti A., *et al.* 2008). El Tween 80 s'adquireix de la casa comercial Sigma Aldrich. És un líquid àmbar, altament soluble a l'aigua. El seu grup hidrofílic és un compost poliéter. En la nomenclatura dels polisorbats, el número - 80, en el cas del Tween 80- designa al grup lipofílic, en aquest cas l'àcid oleic.

El surfactant BS-400 s'ha obtingut de la casa comercial IEP Sorbents, és no iònic i altament soluble a l'aigua. La seva composició química exacta no s'ha pogut conèixer per raons de confidencialitat, no obstant, el BS-400 és una solució aquosa de detergents, compostos polivalents i substàncies orgàniques.

El Gold Crew també és un surfactant no iònic, s'ha obtingut de Biotecdes S.A. És un líquid d'aspecte rosat, completament soluble a l'aigua. El Gold Crew ha estat àmpliament utilitzat com a emulsificador d'hidrocarburs en vessaments marins.

4.2.2 Metodologia experimental

L'estudi de desadsorció contempla dos experiments. El primer té la intenció d'estudiar la cinètica de desadsorció del surfactant. El segon, té l'objectiu d'estudiar la desadsorció del pirè en funció de la concentració de surfactant emprada.

Al primer experiment, es prenen mostres durant quinze dies. La concentració de surfactant és la recomanada pel fabricant i es fabriquen 10,00 grams de sòl amb les granulometries dels experiments d'adsorció (taula 3.1). Un cop s'obtenen els resultats, s'avalua si hi ha hagut desadsorció o, si més no, indicis. Si n'hi ha, es realitza un estudi quantitatiu amb l'objectiu final d'optimitzar l'ús dels surfactants en funció del medi.

Un cop el sòl està preparat s'aboca en 390 mL d'aigua destil·lada en una ampolla de vidre. S'hi afegeix 0,01 M de clorur de sodi i acida sòdica fins assolir 1g/L. El clorur sòdic s'afegeix per estabilitzar la força iònica de la solució i l'acida sòdica s'afegeix per eliminar la possible activitat biològica del sòl. El sòl es contamina amb 50 mgL⁻¹ de pirè, el pirè

s'afegeix en 10 mL diclorometà. El volum final és de 400 mL. Posteriorment, les ampolles es posen en agitació (130 rpm) i a 25°, 24 hores abans d'afegir-hi els surfactants.

En el primer experiment s'afegeix la concentració de surfactant recomanada pel fabricant, aconseguint un volum final de 500 mL.

Un cop afegit el surfactant, es prenen mostres el temps, les dues primeres hores es prenen el mateix nombre de mostres que en l'estudi d'adsorció (taula 4.4), després es pren una mostra diària durant la següent setmana i una als quinze dies.

Taula 4.3 Temps de presa de mostres en el primer experiment de desadsorció

Presa de mostres	
Mostra inicial	
Mostra 0	30 s
Mostra 1	10 min
Mostra 2	20 min
Mostra 3	30 min
Mostra 4	45 min
Mostra 5	60 min
Mostra 6	90 min
Mostra 7	120 min
Mostra 8	2 d
Mostra 9	5 d
Mostra 10	6 d
Mostra 11	7 d
Mostra 12	14 d

Només, es du a terme l'estudi quantitatiu en cas que s'hagi observat desadsorció en l'estudi qualitatiu, o si més no, indicis. La metodologia és la mateixa que pels estudis qualitius, excepte que s'afegeixen diferents concentracions de surfactants. Les concentracions que s'afegeixen estan per sobre i per sota de la concentració recomanada pel fabricant.

Les concentracions de surfactant que es van utilitzar es poden consultar a la taula 4.3, les que estan en negreta són aquelles recomanades pels fabricants i les que primer es van utilitzar.

Taula 4.4 Concentracions de surfactant (mgL^{-1}) utilitzades per l'estudi de desadsorció. Els nombres que estan en negreta corresponen a les concentracions recomanades pel fabricant.

	Concentració 1	Concentració 2	Concentració 3	Concentració 4
Tween 80	100	150	1000	1150
Gold Crew	3,5	6,5	13	-
BS 400	50,5	-	-	-

4.2.3. Metodologia analítica

Les mostres s'analitzen en un cromatògraf gas (GC8690N, Agilent, Espanya) equipat amb un detector de flama ionitzant (FID). La columna utilitzada és la Zebron ZB-5HT Inferno (Agilent, Espanya). La temperatura inicial es manté a 50°C durant 1 minut, llavors s'incrementa a raó de 7°C/minut fins assolir 320°C, tot seguit augmenta 20°C/minut fins assolir els 400°C. La concentració de pirè és determinada després de la calibració del mètode amb mostres estàndards de pirè.

4.3. Resultats i discussió de l'estudi desadsorció

Per a cada surfactant s'ha realitzat inicialment un estudi de la cinètica de desadsorció amb l'objectiu de conèixer la concentració en equilibri del pirè amb el surfactant i el temps que triga en assolir-se. Els estudis cinètics ens permeten determinar el temps necessari en que els sistemes sòl-contaminat-surfactant assolien l'equilibri. Seguidament, es realitza només en els surfactants on s'han vist indicis de desadsorció un estudi amb diferents concentracions de surfactant amb l'objectiu d'optimitzar el procés. A l'annex E es poden consultar els resultats numèrics dels estudis de la cinètica de desadsorció pel Tween 80 i pel Gold Crew.

4.3.1. Tween 80

i. Cinètica de desadsorció del Tween 80

Els resultats de la cinètica de desadsorció es mostren a la figura 4.2. La concentració en equilibri s'assoleix, aproximadament, al cap d'una setmana d'afegir-hi el surfactant. No es produeix un augment significatiu del pirè desadsorbit entre els 7 i els 15 dies, per tant, s'assumeix que la concentració en equilibri s'assoleix als 7 dies. A la figura 4.2 s'aprecien els tres sòls assolint l'equilibri de desadsorció al mateix temps, no hi ha diferències cinètiques en funció de la granulometria del sòl.

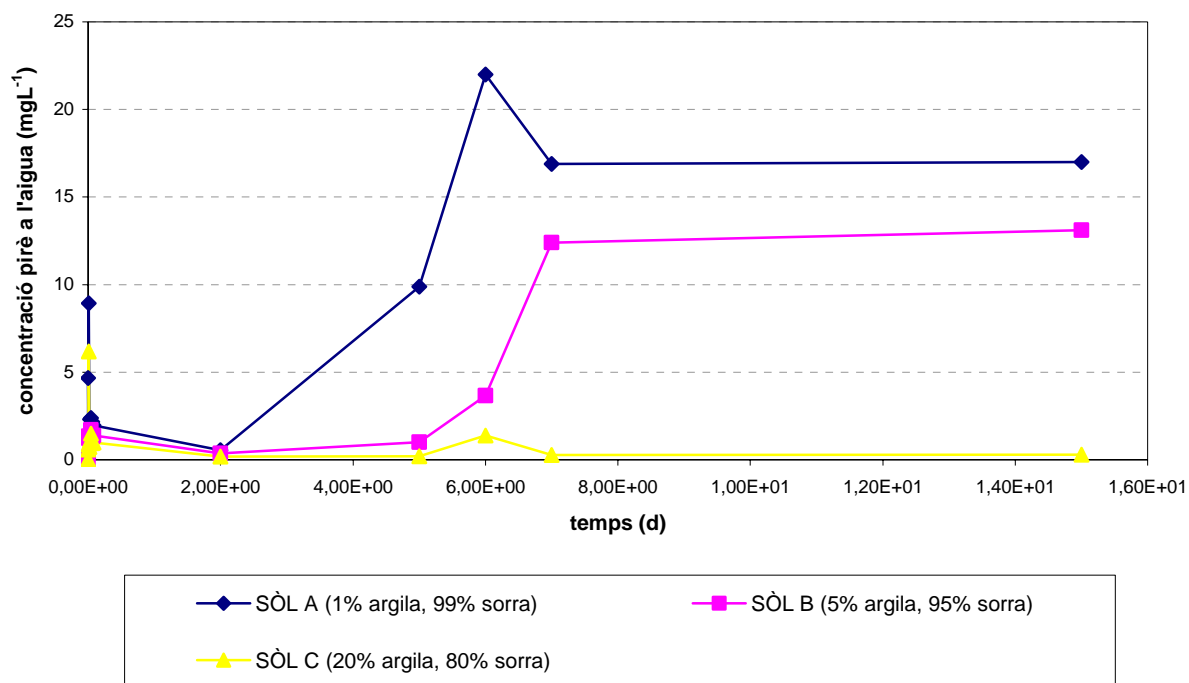


Figura 4.2 Concentració de pirè desadsorbit

ii. Estudi quantitatiu de desadsorció del Tween 80

Tenint en compte els bons resultats de l'estudi cinètic de desadsorció, es decideix realitzar l'estudi quantitatiu de desadsorció amb concentracions per sobre i per sota de la CMC teòrica del Tween 80. Els sòls es contaminen amb 50 mgL^{-1} de pirè.

A la taula 4.5 s'observen les concentracions de pirè en equilibri en el sistema pirè-Tween 80-sòl-aigua i l'eficiència de desadsorció del Tween 80.

Taula 4.5 Concentracions de pirè (mgL^{-1}) en equilibri en el sistema pirè-Tween 80-sòl-aigua i eficiència de desadsorció per diferents concentracions de Tween 80. Es pren la mostra inicial i la mostra a l'equilibri (a la setmana de l'addició del surfactant).

	50 mgL^{-1}		150 mgL^{-1}		1000 mgL^{-1}		1500 mgL^{-1}	
	C_{eq} (mgL^{-1})	eficiència (%)	C_{eq} (mgL^{-1})	eficiència (%)	C_{eq} (mgL^{-1})	eficiència (%)	C_{eq} (mgL^{-1})	eficiència (%)
SÒL A (1% argila, 99% sorra)	0,089	0,178	15,375	30,750	16,999	33,998	41,252	82,504
SÒL B (5% argila, 95% sorra)	0,064	0,128	0,447	0,890	13,101	26,202	44,188	88,376
SÒL C (20% argila, 80% sorra)	0,013	0,026	0,025	0,050	0,315	0,630	-	-

S'observa que a concentracions molt petites de surfactants no es dona una desadsorció considerable. El fet que no hi hagi desadsorció pot ser degut a que no s'ha assolit la CMC. En aquest cas, si considerem les CMC's bibliogràfiques (taula 4.1), només pot correspondre a la CMC de $133,6 \text{ mgL}^{-1}$ (Yu H., *et al.* 2007). Les altres CMCs de la bibliografia són inferiors i si el nostre sistema les tingués hauríem d'haver observat desadsorció en tots els sòls.

Per a una concentració de 150 mgL^{-1} de Tween 80, s'observa que només hi ha desadsorció en el SÒL A. No obstant, tot i no aconseguir eficiències de desadsorció considerables sí que s'observa que al SÒL B les concentracions en equilibri del pirè estan per sobre de la solubilitat. Això pot ser perquè, tot i que els surfactants no són altament eficients fins arribar a la CMC, a concentracions inferiors incrementen l'angle de contacte entre el pirè i el sòl, i promouen la separació del contaminant de les partícules del sòl. Si es prenguéssim com a referència la CMC de Yu H., *et al.* (2007) – $133,6 \text{ mgL}^{-1}$ – (taula 4.1) i la CMC no tingués cap relació amb la granulometria del sòl, hauríem d'observar les mateixes eficiències en tots els sòls. No obstant, només s'observa desadsorció al sòl amb menys contingut d'argila. Això ens indica que la CMC no correspon només a una concentració sinó que depèn del medi on s'aplica el surfactant. La desadsorció s'inicia quan s'assoleix la CMC i aquesta depèn de la granulometria del medi, per tant, es pot dir que l'eficiència del surfactant depèn, també, de la granulometria del sòl.

A 1000 mgL^{-1} de Tween 80, en canvi, s'aprecia que s'ha produït desadsorció molt per sobre dels límits de la solubilitat en tots els sòls. La CMC s'ha assolit en tots tres

sistemes. S'observa també que hi ha una relació entre l'eficiència i la granulometria; a mida de gra més petit, menys eficiència.

En introduir-se al sistema els monòmers del surfactant interaccionen amb les partícules minerals del sòl; quan ja han interaccionat amb totes comença el procés de micel·lació. Quantes més partícules amb capacitat d'intercanvi iònic tingui el medi més partícules de surfactant es necessiten per assolir la CMC. Un cop assolida, com més surfactant hi ha al medi més desadsorció (Zhou W., Zhu L.; 2007). S'observa que a la figura 4.3 hi ha una relació lineal clara a 1000 mgL^{-1} que ens diu que si hi ha més argila el Tween 80 desadsorbeix menys. De fet, la relació lineal que s'estableix a la figura 4.3 ens mostra que l'eficiència del surfactant a 1000 mg L^{-1} com a màxim pot ser entre el 35 i el 40%. No obstant, només hi ha tres punts i tot i que la tendència és clara, no són suficients per tal de poder quantificar el procés.

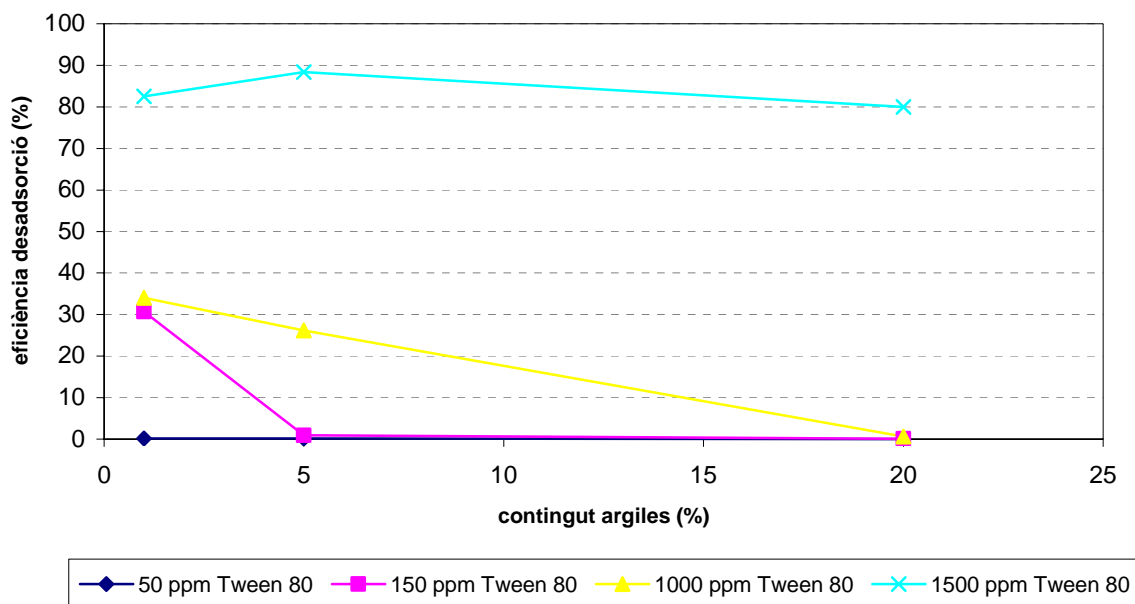


Figura 4.3 Eficiència de desadsorció del pirè en funció del contingut d'argiles i de la concentració de Tween 80.

A 1500 mgL^{-1} de concentració de Tween 80, no s'observa una relació entre l'eficiència de desadsorció i la granulometria. Probablement, el sistema ha rebut tot el surfactant necessari i ja s'han omplert els llocs d'intercanvi. El medi conté surfactant en excés i la desadsorció assoleix el 80 % d'eficiència. Tot i que amb concentracions molt altes de

surfactants s'aconsegueixen eficiències molt bones, s'ha de tenir en compte que altes concentracions altes de surfactant poden inhibir la capacitat de degradació dels microorganismes en cas que es vulgui dur a terme una biodegradació (Yuan S.Y., *et al.*, 2000; Volkering F. *et al.*, 1995).

A la figura 4.4 s'intueix que hi ha dos punts d'inflexió en les tendències d'eficiència de desadsorció del Tween 80. El primer es produeix un cop s'assoleix la concentració micel·lar crítica. El segon, quan el medi té una concentració molt elevada de surfactant i es satura. Quan hi ha tal concentració de Tween 80, les diferències que es donen a concentracions més baixes de surfactant s'anul·len.

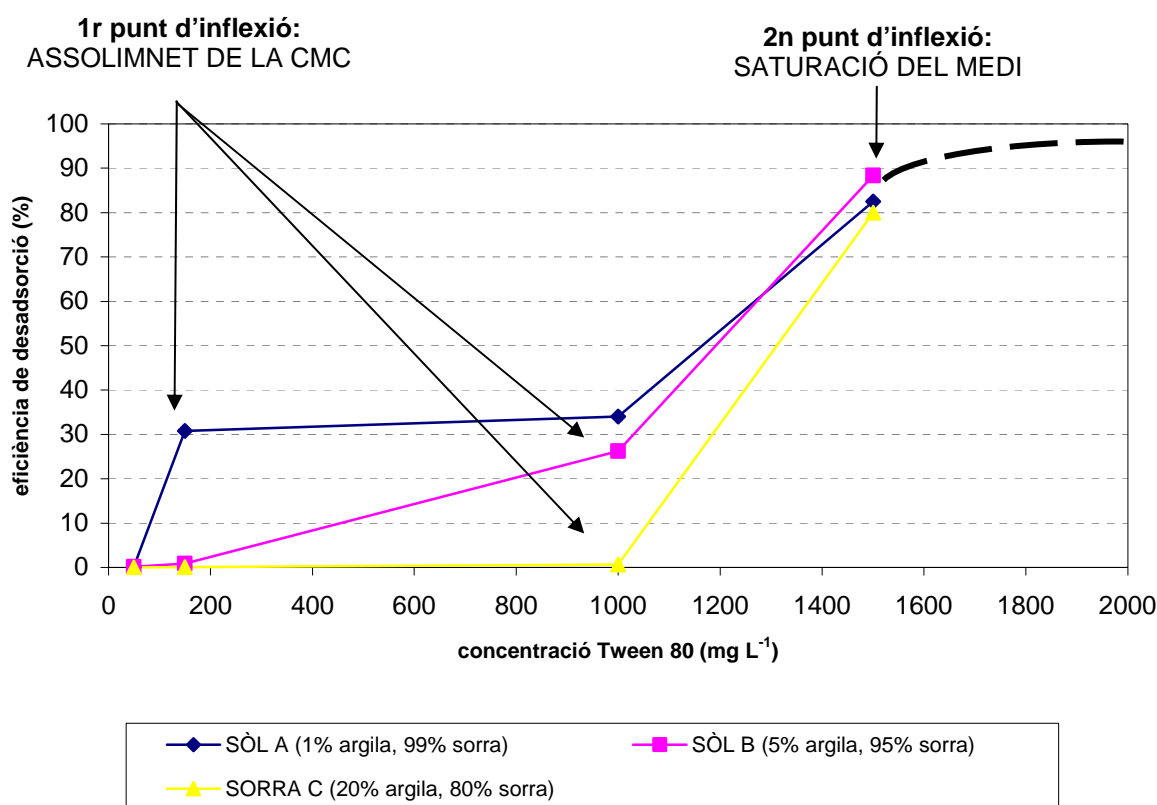


Figura 4.4 Eficiència de desadsorció del Tween 80

iii. Alteració de la constant de repartiment del pirè en el sòl i aigua per la presència de Tween 80.

L'equilibri sòl-aigua del pirè ha estat desajustat pel Tween 80. Quan s'afegeix un surfactant al medi l'equilibri d'adsorció s'altera. A la taula 4.6 es pot observar la comparació de les constants de repartiment sòl/aigua (K_d i K_d^*) en equilibri al sòl amb Tween 80 i sense. Per calcular les K_d es segueix l'equació 3.1. Es suposa que tot el diclorometà s'ha evaporat i que l'atracció del pirè envers al vidre és menyspreable i, per tant, només s'adsorbeix al sòl (taula 4.1). La K_d sense surfactant es calcula amb la concentració abans d'afegir el surfactant al medi. Els surfactants desajusten la tendència natural del pirè cap a l'aigua, tot afavorint-la. En afegir el Tween 80 –per sobre de la CMC– s'esdevé una millora substancial de la solubilitat del pirè en l'aigua, i s'estableix una solubilitat aparent en l'equilibri (S^*), definida a l'equació 4.1.

Taula 4.6 Comparació de les constants d'equilibri en 10 g sòl ($L \cdot Kg^{-1}$) amb Tween 80 i sense Tween 80.

C Tw80 (mgL^{-1})	SÒL A (1% argila, 99% sorra)			SÒL B (5% argila, 95% sorra)			SÒL C (20% argila, 80% sorra)		
	K_d sense Tween 80 ($L \cdot Kg^{-1}$)	K_d^* amb Tween 80 ($L \cdot Kg^{-1}$)	Δ (%)	K_d sense Tween 80 ($L \cdot Kg^{-1}$)	K_d^* amb Tween 80 ($L \cdot Kg^{-1}$)	Δ (%)	K_d sense Tween 80 ($L \cdot Kg^{-1}$)	K_d^* amb Tween 80 ($L \cdot Kg^{-1}$)	Δ (%)
50	$5,5 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	49,48	$1,1 \times 10^5$	$3,9 \times 10^4$	64,37	$1,9 \times 10^5$	$4,2 \times 10^2$	99,78
150	$4,7 \times 10^4$	$1,1 \times 10^2$	99,76	$3,3 \times 10^4$	$5,5 \times 10^3$	83,12	$1,0 \times 10^5$	$1,3 \times 10^4$	86,67
1000	$5,1 \times 10^4$	$9,7 \times 10^1$	99,81	$4,2 \times 10^4$	$1,4 \times 10^2$	99,67	$2,3 \times 10^5$	$7,9 \times 10^3$	96,53
1500	$2,3 \times 10^4$	$1,1 \times 10^1$	99,95	$3,0 \times 10^4$	$6,6 \times 10^0$	99,98	$4,0 \times 10^4$	$5,6 \times 10^0$	99,99

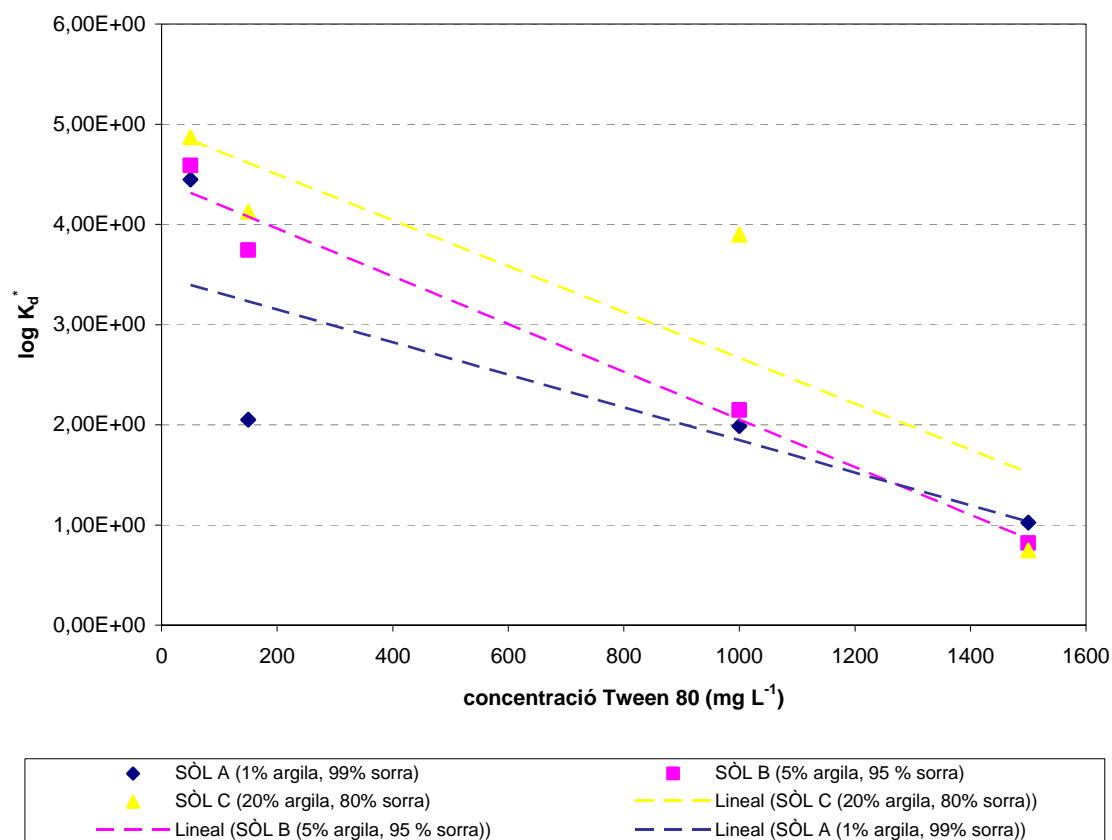


Figura 4.5 Relació entre constant aparent de repartiment del pirè sòl/aigua (L Kg^{-1}) i la concentració de Tween 80 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Les constants de repartiment sòl/aigua es veuen molt afectades per la presència de Tween 80. A la taula 4.6 s'observa que hi ha un canvi substancial en la concentració en equilibri del pirè al sòl en afegir el surfactant al medi. La nova constant de repartiment ens informa que les concentracions de pirè no es distribuïran, gairebé en la seva totalitat, al sòl; hi haurà un part important a l'aigua. Les constants de repartiment varien més d'un ordre amb la presència de Tween 80. A la figura 4.5 s'observa que com més surfactant hi ha al medi més petita és la constant de repartiment, això ens indica que el pirè tindrà cada cop més afinitat per l'aigua. El comportament al sòl del pirè amb la presència del Tween 80 canviarà, el pirè esdevindrà més mòbil i podent-se transportar-se fins a les aigües subterrànies. La mobilització del contaminant podrà facilitar tant la dilució del contaminant,

(permetent baixar la seva toxicitat, però facilitant la seva dispersió) com l'accés als microorganismes per degradar-lo en cas d'actuar mitjançant una bioremeiació.

4.3.2. Surfactant Gold Crew

i. Cinètica de desadsorció amb surfactant Gold Crew

Els resultats de cinètica de desadsorció es mostra a la figura 4.6.

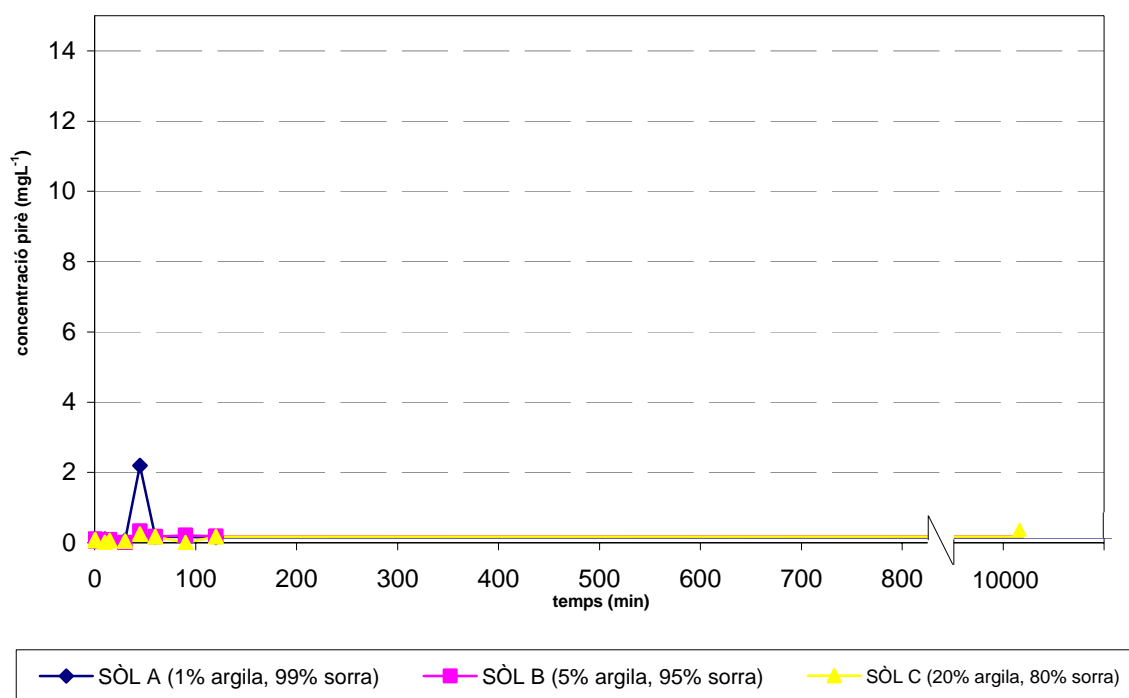


Figura 4.6 Cinètica de desadsorció de pirè amb surfactant Gold Crew

A diferència del Tween 80, amb el surfactant Gold Crew no s'observa desadsorció final de pirè. La concentració final de surfactant no és ni un 1% de la concentració total. No obstant, al minut 45 de l'experiment es va produir un pic de desadsorció, tot i que en les següents mostres es va retornar a concentracions vora la solubilitat. El fet que el pic de

desadsorció es produís a les tres mostres va descartar l'error analític i va donar indicis d'una potencial desadsorció. Per aquest motiu es va decidir fer l'estudi quantitatiu.

ii. Estudi quantitatiu de desadsorció del surfactant Gold Crew

La concentració micel·lar crítica del surfactant Gold Crew no ha estat proporcionada pel fabricant. Així que, per fer l'estudi quantitatiu es decideix que les concentracions d'estudi siguin el doble i la meitat de la concentració recomanada pel fabricant. Les concentracions en equilibri i les eficiències en desadsorció es poden veure a la taula 4.7

Taula 4.7 Concentracions de pirè (mg L^{-1}) en equilibri en el sistema pirè-Gold Crew-sòl-aigua i eficiència de desadsorció per diferents concentracions de Gold Crew. Es pren la mostra inicial i la mostra a l'equilibri (a la setmana de l'addició del surfactant).

	16,28 mg L^{-1}		32,56 mg L^{-1}		65,12 mg L^{-1}	
	$C_{\text{eq}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	eficiència (%)	$C_{\text{eq}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	eficiència (%)	$C_{\text{eq}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	eficiència (%)
SÒL A (1% argila, 99% sorra)	0,201	0,402	0,191	0,382	15,710	31,420
SÒL B (5% argila, 95% sorra)	0,205	0,410	0,178	0,356	0,520	1,040
SÒL C (20% argila, 80% sorra)	0,251	0,502	0,136	0,272	0,500	1,000

Es pot veure que a concentracions de $16,28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ i $32,56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Gold Crew no s'observen desadsorcions quantitatives. Les concentracions en equilibri estan una mica per sobre de la solubilitat. Que es superi la solubilitat ens pot estar indicant que el surfactant està disminuint l'angle de contacte entre el pirè i el sòl i s'està afavorint la transferència a l'aigua. No s'observa cap relació entre la granulometria del sòl i les concentracions de pirè en equilibri i/o les eficiències.

A $65,12 \text{ mg L}^{-1}$ de Gold Crew s'ha produït el 31,420 % de desadsorció del pirè. A la resta del sòl s'observen que les eficiències són molt petites, però es supera de llarg la solubilitat del pirè. Això es deu a la millora substancial de l'angle de contacte entre el sòl i el pirè.

El fet que s'hagi donat desadsorció en un sòl i no en els altres ens indica que la concentració micel·lar crítica s'ha assolit només en el sòl amb un 1% d'argila. La CMC del

Gold Crew pel sòl A es situa entre 32,56 i 62,15 mgL⁻¹ de surfactant. Les CMCs dels altres sòls no es poden determinar.

iii. Alteració de la constant de repartiment del pirè al sòl i a l'aigua per la presència de Gold Crew.

El surfactant Gold Crew ha desajustat l'equilibri sòl-aigua del pirè. A la taula 4.8 i a la figura 4.7 es pot veure la nova constant de repartiment (K_d^*).

Taula 4. 8 Comparació de les constants d'equilibri en 10 g sòl (L/Kg) amb Gold Crew i sense Gold Crew.

C Gold Crew (mgL ⁻¹)	SÒL A (1% argila, 99% sorra)			SÒL B (5% argila, 95% sorra)			SÒL C (20% argila, 80% sorra)		
	K_d sense Gold Crew (L·Kg ⁻¹)	K_d^* amb Gold Crew (L·Kg ⁻¹)	Δ (%)	K_d sense Gold Crew (L·Kg ⁻¹)	K_d^* amb Gold Crew (L·Kg ⁻¹)	Δ (%)	K_d sense Gold Crew (L·Kg ⁻¹)	K_d^* amb Gold Crew (L·Kg ⁻¹)	Δ (%)
16,28	$3,5 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	64,27	$2,5 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	52,30	$1,8 \times 10^4$	$9,9 \times 10^4$	44,35
32,56	$6,0 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	78,08	$5,0 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	71,98	$3,7 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	50,80
65,12	$2,9 \times 10^4$	$2,7 \times 10^2$	99,07	$3,7 \times 10^4$	$9,5 \times 10^3$	74,05	$2,9 \times 10^4$	$9,9 \times 10^4$	66,65

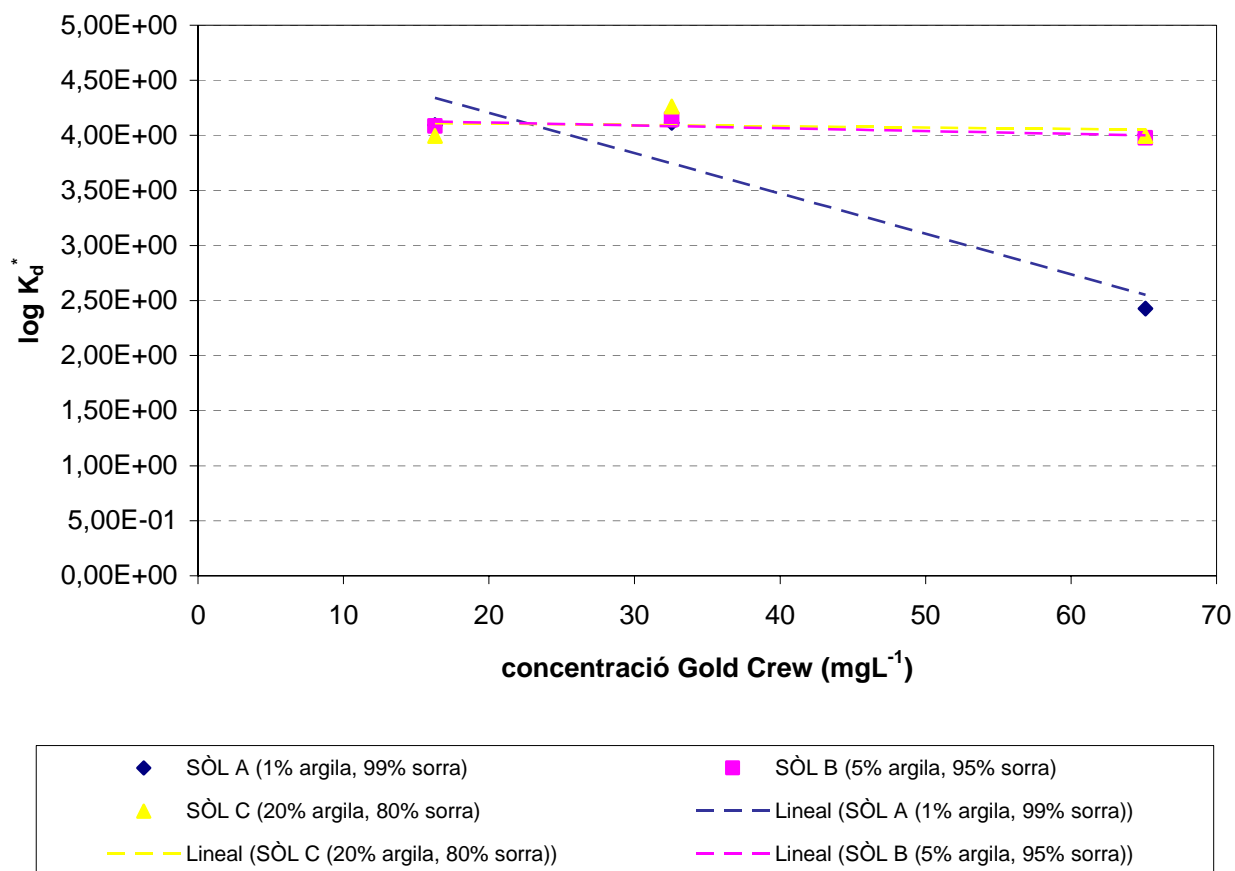


Figura 4.7 Relació entre constant de repartiment del pirè sòl/aigua (L Kg^{-1}) i la concentració de Gold Crew (mg L^{-1})

A diferència del Tween 80, amb el surfactant Gold Crew no s'observa una tendència clara en la disminució de la K_d a mesura que augmenta la concentració de Gold Crew. De fet, només s'ha observat en el sòl A. Això pot ser degut al fet que el sistema encara no ha assolit la CMC i no s'ha produït la desadsorció i, per tant, la constant de repartiment roman constant.

4.3.2. Surfactant BS-400

i. Cinètica de desadsorció amb surfactant BS-400

L'estudi de cinètica de desadsorció no ha donat bons resultats de desadsorció final del pirè ni indicis en cap moment. Els resultats es mostren a la taula 4.9.

Taula 4.9 Concentració de pirè desadsorbida pel BS-400

	TEMPS	SÒL A (1% argila) (mgL ⁻¹)	SÒL B (5% argila, 95% sorra) (mgL ⁻¹)	SÒL C (20% argila, 80% sorra) (mgL ⁻¹)
MOSTRA INICIAL		0,132	0,123	0,152
MOSTRA 0	0,5 min	0,254	0,330	0,359
MOSTRA 1	10 min	0,274	0,276	0,254
MOSTRA 2	20 min	0,082	0,118	0,149
MOSTRA 3	30 mmin	0,104	0,165	0,031
MOSTRA 4	45 min	0,043	0,86	<0,010
MOSTRA 5	60 min	<0,010	<0,010	<0,010
MOSTRA 6	90 min	<0,010	<0,010	<0,010
MOSTRA 7	120 min	<0,010	<0,010	<0,010
MOSTRA 8	48 h	<0,010	<0,010	<0,010
MOSTRA 9	5 d	<0,010	<0,010	<0,010
MOSTRA 10	6 d	<0,010	<0,010	<0,010
MOSTRA 11	7 d	<0,010	<0,010	<0,010

Cal esmentar que potser no s'han donat les condicions òptimes de desadsorció. Només s'ha utilitzat una concentració de BS-400, la recomanada pel fabricant, i només s'han considerat 7 dies de contacte. És possible que en altres condicions el surfactant BS-400 fos eficient. No obstant, si es segueixen les indicacions del fabricant no s'observa desadsorció i, per tant, el surfactant BS-400 s'ha desestimat per la següent fase.

En cas que realment no sigui eficient, les possibles causes de no desadsorció poden ser que el pirè i el BS-400 no tenen suficient afinitat hidròfoba o bé que el surfactant BS-400 s'hagi adsorbit al sòl.

4.4 Conclusions de l'estudi de desadsorció

El surfactants promouen la transferència del pirè adsorbit al sòl a la fase líquida i per tant, faciliten la seva remeiació.

El Tween 80 és el surfactant que ha assolit una major desadsorció del pirè. El Gold Crew ha estat eficient només amb el sòl amb menys contingut d'argila i no s'ha observat cap indicati de desadsorció amb el surfactant BS-400. S'ha de considerar que pel BS-400 només s'ha utilitzat una concentració; es desconeixen els resultats de desadsorció a altres concentracions. Per tant, el Tween 80 és el surfactant que fa més disponible el pirè i, consegüentment, és el que més facilita el seu bombeig i/o la seva bioremeiació posterior. No obstant, s'hauria de considerar quina és la concentració que inhibeix la capacitat de degradació dels microorganismes.

Per al Tween 80 i el Gold Crew, s'assoleix la concentració en equilibri al cap de set dies de l'aplicació dels surfactants. No s'observa cap relació entre la cinètica de desadsorció i la granulometria del sòl. **Els temps en els quals s'assoleixen les concentracions en equilibri del pirè no depenen de la granulometria.** Per tant, en aplicar-se els surfactants en un emplaçament contaminat el temps de contacte entre aquest i el sòl haurà de ser el mateix independentment de la granulometria que tingui.

La velocitat d'adsorció del pirè és molt més baixa que la de desadsorció. Atès que la majoria dels episodis de contaminació en sòls i aigües subterrànies s'acostumen a produir mesos i/o anys previs a la seva detecció, la seva distribució en el medi haurà arribat als nivells menys permeables. Així, en afegir surfactant, que presenta una velocitat desadsorció i un temps de contacte amb el medi molt menor, farà que difícilment es pugui arribar a desadsorbir tot el contaminat; i en qualsevol cas, serà un procés molt més lent.

El fet que per a una mateixa concentració de surfactant - en sòls que han rebut els mateixos tractaments- s'hagi desadsorbit pirè en uns i no en altres implica que uns han assolit la concentració micel·lar crítica i els altres encara no. Això ens demostra que **la concentració micel·lar crítica dels surfactants no és una concentració vàlida per a tots els medis**. En funció del medi on s'aplica el surfactant, la concentració variarà, sent més alta per al sòls amb major contingut d'argila.

La CMC s'assoleix un cop els monòmers del surfactant han interactuat amb tota la matèria mineral del sòl. La interacció del surfactant dependrà de la superfície específica del medi i de la capacitat d'intercanvi iònic del medi. La granulometria és una característica fàcilment quantificable pel consultor ambiental i que està estretament relacionada amb la superfície específica. **La granulometria del sòl és un paràmetre fàcil de determinar que ens ajudarà a predir l'eficiència del surfactant.**

Amb concentracions de surfactant inferiors a la concentració micel·lar crítica no es produeix una desadsorció òptima del pirè. Amb concentracions per sota de la CMC però més properes, la concentració en equilibri de pirè supera la solubilitat màxima a causa de la millora de l'angle de contacte entre el sòl i el pirè ocasionada pel surfactant.

A l'experiment amb el Tween 80, quan el sistema assoleix la CMC, es produeix una relació lineal entre la desadsorció i el contingut d'argila del sòl: a més contingut d'argila menys eficiència de desadsorció. Tot i que la relació lineal que s'estableix és gairebé perfecta, el fet que només hi hagi tres punts limita les conclusions quantitatives de l'estudi. En seguir augmentant la concentració de surfactant per sobre de la CMC s'aconsegueix un augment considerable del pirè desadsorbit. En aquest moment no s'estableix cap relació entre la quantitat de pirè desadsorbit i la granulometria del sòl.

Les concentracions micel·lars crítiques són concretes per a cada tipus de sòl estudiat i per cada surfactant. En aquest estudi no s'han pogut determinar, per bé que es té la certesa que per al Tween 80, la del sòl A està per sota de 150 mgL^{-1} i les dels sòls B i C estan per sota de 1000 mgL^{-1} . Per al Gold Crew, només es pot estimar la concentració del sòl A que està entre $32,56$ i $65,12 \text{ mgL}^{-1}$. Per als altres sòls es suposa una concentració micel·lar més elevada. **Cal fer un estudi més exhaustiu per tal de poder determinar les concentracions micel·lars crítiques de cada sòl.**

Tot i que el Tween 80 aconsegueix majors eficiències de desadsorció s'ha de valorar l'impacte ambiental que pot provocar en abocar-lo al medi. Potser desadsorcions menors però amb menys impacte ambiental són una solució més bona. En tot cas, abans d'aplicar qualsevol tecnologia de remeiació s'ha de fer una avaluació multicriteri que consideri tots els aspectes involucrats.

Una caracterització del medi i un estudi senzill de desadsorció al laboratori, facilitaran l'ús òptim i racional dels surfactants. No és el mateix aplicar un surfactant en un medi amb una alta proporció d'argila que en un on predominin les sorres. Caracteritzar el medi ens permetrà optimitzar l'ús de surfactants aconseguint:

1. estalvi econòmic;
2. disminució de l'impacte ambiental del surfactant afegit al medi;
3. tria del surfactant més adequat a cada medi i a cada contaminant.

6. Consideracions finals

L'estudi que s'ha dut a terme ha estat una primera aproximació als mecanismes d'adsorció i desadsorció del pirè com a representant dels HAPs. Els experiments en *batch* són metodologies molt útils per estudiar la cinètica d'adsorció i desadsorció. Un cop superats, el següent pas és la realització d'experiments en continu. Els experiments en columnes s'assimilen molt més a la realitat i permeten treballar en continu. El surfactant al medi és un flux i, per tant, s'ha d'estudiar com a tal. Superats els experiments en columnes de laboratori, el següent pas seria la realització de proves pilot.

L'altre gran pas que cal fer, és l'ampliació de les variables de l'experiment. En futurs experiments s'hauria de considerar la matèria orgànica, ja que és la principal responsable del fenomen d'adsorció de contaminants orgànics. Tot i que en el subsòl no acostuma a trobar-se en proporcions importants, el fet d'introduir-la podria ampliar l'aplicabilitat dels experiments als sòls més superficials. També seria interessant analitzar el tipus d'argila i tots els components minerals del sòl per tal de poder establir conclusions més específiques.

Ha quedat demostrat que els surfactants són una eina molt útil per promoure la transferència del pirè adsorbit al sòl cap a l'aigua. Els surfactants facilitaran la remeiació dels emplaçaments contaminats per pirè, ja sigui facilitant el bombeig i tractament o facilitar la bioremeiació. La utilització de surfactants no es pot fer seguint una recepta general: s'han de considerar totes les variables que afecten el seu mecanisme per tal d'aconseguir-ne l'ús més òptim.

6. Bibliografia

- AGÈNCIA CATALANA DE L'AIGUA. 2008. *Restauració d'aqüífers contaminats per fonts d'origen puntual a Catalunya*.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 1995. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*.
- ALLEN-KING R.M., GRATHWOHL, P., BALL, W.P. 2002. *New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks*. *Advances in Water Resources* 25 (8–12), 985–1016.
- BHANDARI A. 1999. *Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research*, p.27.
- CASELLAS R., ET AL. 1995. *Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain)*. *Chemosphere* 30: 725-740.
- CERNIGLIA C. E. 1992. *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Biodegradation* 3:351-368.
- CHIOU S., MCGRODDY A., DANIELE K. 1998. *Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments*. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 264-269
- CURTI G.P., REINHARD, M., ROBERTS, P.V. 1986. *Sorption of hydrophobic organic compounds by sediments*. In: Davis, J.A., Hayes, K.F. (Eds.), *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, A.C.S. Symposium Series, pp. 191–216.
- DAGLEY S. 1981. *New perspectives in aromatic catabolism*. In Ts-Leisinger, A.M. Cook, R. Hütter y J.Nüesch, editors, *Microbial degradation of xenobiotic and recalcitrant compounds*. Academic Press. New York. Pp. 181-186.
- DANIELSSON I., LINDMAN B. 1981. *The definition of microemulsion*. *Colloids and Surfaces*, Volume 3, Issue 4, December 1981, Pages 391-392
- DESAI J.D., BANAT, I.M., 1997. *Microbial production of surfactants and their commercial potential*. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61 (1), 47–64.
- EDWARDS D., LUITHY R.G. 1994. *Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aquos system*. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1550-1560.
- FERNÁNDEZ M., ET AL. 1992. *Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in coastal sediments*. *Environ. Sci. Technol.* 26: 817-829.
- FERNÁNDEZ L. 2004. *Distribució d'elements traça en sòls de la Catalunya Central*. UPC.
- FOUNTAIN J.C., HODGES, D. 1992. *Project Summary: Extraction of Organic Pollutants Using Enhanced Surfactant Flushing. Initial Field Test (Part I)*, NY State Center for Hazardous Waste Management.

- FRANZETTI A., DI GENNARO P., BESTETTI G., LASAGNI M., PITEA D., COLLINA E. 2008. *Selection of surfactants for enhancing diesel hydrocarbons-contaminated media bioremediation*. Journal of Hazardous Materials 152,1309–1316.
- FRANZETTI A., DI GENNARO P., BEVILACQUA A., M. PAPACCHINI AND G. BESTETTI. 2006. *Environmental features of two commercial surfactants widely used in soil remediation*, Chemosphere 62, pp. 1474–1480.
- GRINBERG H., STRINGFELLOW W., AITKEN M. 1996. *Quantifying the biodegradation of phenanthrene by Pseudomonas stutzeri P16 in the presence of a nonionic surfactant*. Appl Environ Microbiol 62: 2387-2392.
- GUHA S., JAFFÉ P., PETERS C. 1998. *Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant*. Environ Sci Technol 21:930-935.
- HARWELL J.A, SABATINI D.A., KNOX R.C. 1999. *Surfactants for ground water remediation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 151, 255–268.
- HAZARDOUS SUBSTANCE DATABANK. Pyrene. Darrera actualització 2002 (disponible a <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~ZD4Lf5:1>, darrera consulta juny 2009).
- HEITKAMP M, CERNIGLIA C. 1987. *The effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh water and estuarine ecosystems*. Environ. Toxicol. Chem 6: 535-546.
- HUANG W., SCHLAUTMAN, M.A., WEBER JR., W.J.1996. *A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments.5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains*. Environmental Science and Technology 30 (10), 2993–3000.
- IVSHINA I.B., KUYUKINA, M.S., PHILP, J.C. AND CHRISTOFI, N. 1998. *Oil desorption from mineral and organic materials using biosurfactant complexes produced by Rhodococcus species*. World Journal of Microbiology and Biotechnology 14, 711-717.
- Integrated Risk Information System (IRIS) (disponible a <http://www.epa.gov/iris/>)
- JAFVERT C.T., VAN HOOFF, P.L., HETAF, J. 1994. *Solubilization of non-polar compounds by non-ionic surfactant micelles*. Water Res. 28, 1009-1017.
- JAHAN K., AHMED, T., AND MAIER, W.J. 1999. *Modeling the influence of nonionic surfactants on biodegradation of phenanthrene*. Water Research 33, 2181-2193
- JÖNSSON B., HOLMBERG K., KRONBERG, B.1999. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Wiley. ISBN: 0-471-97422-6
- KANALY R., HARAYAMA S. 2000. *Biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria*. J Bacteriol 182: 2059-2067.

- KARANGUNDUX A., GEZER, A., KARASULOGLU G. 2007. *Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils*. Science of the total environment 385, 1-11.
- KARICKHOFF S.W. 1984. *Organic pollutant sorption in aquatic systems*. Journal of Hydraulic Engineering 110 (6), 707–735.
- KIM I.S., PARK J., KIM KW. 2001. *Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry*. Applied Geochemistry 16, 1519-1428.
- KUYUKINA M.S., IVSHINA, I.B., PHILP, J.C., CHRIOSTOFI, N., DUNBAR, S.A. AND RITHCHKOVA, M.I. 2001. *Recovery of Rhodococcus biosurfactants using methyl-tertiary butyl ether (MTBE) extraction*. Journal of Microbiological Methods 46, 149-156.
- LAHA S, LUTHY R. 1991. *Effects of nonionic surfactants on the solubilization and mineralization of phenanthrene in soil water systems*. Biotechnology and Bioengineering 40, 1367-1380.
- LANG S., PHILP, J.C. 1998. *Surface-active lipids in rhodococci*. Antonie Van Leeuwenhoek 74, 59-70.
- LIN S.C., MINTON, M.A., SHARMA, M.M., GEORGIU, G. 1994. *Structural and immunological characterization of a biosurfactant produced by Bacillus licheniformis JF-2*. Appl. Environ. Microbiol. 60 (1), 31–38.
- LION L.W., STAUFFER, T.B., MACINTYRE, W.G. 1990. *Sorption of hydrophobic compounds on aquifer materials: Analysis methods and the effect of organic carbon*. Journal of Contaminant Hydrology 5 (3), 215–234.
- LIPPOLD H.,GOTTSCHALCH U., KUPSCH H. 2008. *Joint influence of surfactants and humic matter on PAH solubility. Are mixed micelles formed?* Chemosphere 70, 1979–1986
- LUTHY R.G., AIKEN, G.R., BRUSSEAU, M.L., CUNNINGHAM, S.D., GSCHWEND, P.M., PIGNATELLO, J.J., REINHARD, M., TRAINA, S.J., WEBER JR., W.J., WESTALL, J.C, 1997. *Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents*. Environmental Science and Technology 31 (12), 3341–3347.
- MADER B.T., GOSS, K.-U., EISENREICH, S.J. 1997. *Sorption of nonionic, hydrophobic, organic chemicals to mineral surfaces*. Environmental Science and Technology 31 (4), 1079–1086.
- MAIER R.M., SOBERON-CHAVEZ, G. 2000. *Pseudomonas aeruginosa rhamnolipids: biosynthesis and potential applications*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 54 (5), 625 633.

- MORROW N. R., I. CHATZIS, J.J. TABER, SPE.1998. Reservoir Eng. *Pollution*. 3: 927–934.
- MULLIGAN C.N., ET AL. 2001. *Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review*. Engineering Geology 60, 3171-180.
- MULLIGAN C.N., GIBBS, B.F., 1993. *Factors influencing the economics of biosurfactants*. In: Kosaric, N. (Ed.), *Biosurfactants: Production, Properties, Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, NY, pp. 329–371.
- NAVAL FACILITIES ENGINEERING COMMAND. 2002. *Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual*. Washington, DC 20374-5065 (disponible a www.clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Treatment_Technologies/SEAR_Design.pdf; darrera consulta juny 2009)
- NGUYEN T., YOUSSEF N., MCINERNEY J., SBATINI D. 2008. *Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation*. Water Research 42: 1735-1743.
- NGUYEN T.H., GOSS, K.-U., BALL, W.P. 2005. *Polyparameter linear free energy relationships for estimating the equilibrium partition of organic compounds between water and the natural organic matter in soils and sediments*. Environmental Science and Technology 39 (4), 913– 924.
- NOCENTINI D. PINELLI AND F. FAVA. 2000. *Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem*. Chemosphere 41, pp. 1115–1123.
- NOLL K.E., V.GOUNARIS, W.-S.HOU. 1992. *Adsorption technology for air and water pollution control*, Lewis Publishers, Chelsea (Estats Units) ISBN 0-87371-340-0.
- ONKEN B.M., TRAINA, S.J., 1997. *The sorption of pyrene and anthracene to humic acid-mineral complexes: Effect of fractional organic carbon content*. Journal of Environmental Quality 26 (1), 126–132.
- PIGNATELLO J.J., LU, Y., LEBOEUF, E.J., HUANG, W., SONG, J., XING, B. 2006. *Nonlinear and competitive sorption of apolar compounds in black carbon-free natural organic materials*. Journal of Environmental Quality 35 (4), 1049–1059.
- PINTO L., MOORE M. 2000. *Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils by surfactant and remediation of the effluent by Penicillium sp.* Environ Toxicol Chem 19:2387-2392.
- REBHUN M., KALABO, R., GROSSMAN, L., MANKA, J., RAV-ACHA, CH. 1992. *Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes*. Water Research 26 (1), 79–84.
- ROSEN M.J. 1989. *Surfactants and Interfacial Phenomena, seconded*. Wiley, New York.
- SESHPANDE S., SHIAU B.J., WADE D., SABATINI D.A., HARWELL J.H. 1999. *Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing*; Wat. Res. Vol. 33, No. 2, pp. 351-360.

- SÁNCHEZ-MARTÍN M.J., DORADO M.C., RODRÍGUEZ-CRUZ M.S. 2008. *Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by cáliz*. Journal of Hazardous Materials 150: 115–123
- SARQUELLA P. 2005. *Biorremediación de suelos contaminados hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica*. Tesis doctoral. ISBN: 84-689-
- SCHWARZENBACH R.P., WESTALL J. 1981. *Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies*. Environmental Science and Technology 15 (11), 1360–1367.
- SCHWARZENBACH R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. 1993. Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, pp. 255–341.
- SHEN L., JAFFE R. 2000. *Interactions between dissolved petroleum hydrocarbons and pure and humic acid-coated mineral surfaces in artificial seawater*. Marine Environmental Research 49 (3), 217–231.
- SIRVENT I MASIAS G. 2005. *Desenvolupament de mètodes de determinació de compostos fenòlics en aigües i sòls. Caracterització dels processos d'adsorció en diferents tipus de sòls*. Universitat de Girona. ISBN: 84-689-3086-7.
- SPARKS D.L. Environmental soil chemistry. 1995. San Francisco: Academic Press.
- SPEIGHT J.G. 1991. *The chemistry and technology of petroleum*. John Wiley and Sons. New York.
- SU Y.H., ZHU Y.-G., SHENG G., CHIOU C.T. 2006. *Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals: silica and alumina*. Environmental Science and Technology 40 (22), 6949–6954.
- SUN S., INSKEEP W.P. 1995. *Sorption of nonionic organic compounds in soil-water system containing a micelle-forming surfactant*. Environ. Sci. Technol. 29, 903-913.
- TIELM A. 1994. *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants*. Applied and Environmental Microbiology 60, 258-263.
- TUNEGA D., GERZABEK M., GEORG HABERHAUER, KAI U. TOTSCHED, HANS LISCHKA. 2009. *Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to goethite*. Journal of Colloid and Interface Science 330, 244–249
- URUM K., PEKDEMIR T. 2004. *Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing*. Chemosphere 57, 1139–1150.
- VIÑAS M., 2005. *Biorremediación de suelos contaminados hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica*. Tesis doctoral.
- VOLKERING F., BREURE A.M., ANDEL J.G.V., RULKENS W.H. 1995. *Influence of nonionic surfactants of bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Appl. Environ. Microbiol. 61, 1699-1705.

- WAGROWSKI D, HITES R. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation i urban, suburban, and rural vegetation. *Environ Sci Technol* 31:279-282.
- WEBER JR., W.J., MCGINLEY P.M., KATZ L.E. 1992. *A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments.* *Environmental Science and Technology* 26 (10), 1955–1962.
- YU H., ZHU, L., ZHOU W. 2007. *Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil–water systems with the presence of anionic–nonionic mixed surfactants.* *Journal of Hazardous Materials* 142, 354–361.
- YUAN S.Y., WEI S.H., CHANG B.V. 2000. *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed cilture.* *Chemosfere* 41 (2000) 1463-1468
- ZARIC S.D. 2003. *Eur. J. Inorg. Chem.* 12, 2197.
- ZHOU W., ZHU L. 2007. *Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soi using anionic/nonionic mixed surfactant.* *Environmental Pollution* 147:350-357.
- ZHOU W., ZHU L. 2007. *Prationig of polycyclic aromatic compounds hydrocarbons to solid-sorbed nonionic surfactants.* *Environmental Pollution* 152, 130-137.

7. Annexes

ANNEX A: CONCENTRACIÓ A L'AIGUA DELS HAPs REGULATS PEL RD 9/2005 EN EQUILIBRI AMB EL SÒL

Font: L. Fernández. 2004

	matèria orgànica (f_{oc} (%))		
	mitjana	màxima	mínima
sòl natural	4,89	9,27	1,65
sòl urbà	2,28	3,45	1,1
sòl industrial	3,39	4,86	2,05

		REAL DECRET (ppm)			K_{oc}	MODEL 1: $K_d=K_{oc} \cdot f_{oc}$ (f_{oc} mitjà)			MODEL 2: $K_d=K_{oc} \cdot f_{oc}$ (f_{oc} màxim)			MODEL 3: $K_d=K_{oc} \cdot f_{oc}$ (f_{oc} màxim)		
		us industrial	us urbà	altres usos		us industrial	us urbà	altres usos	us industrial	us urbà	altres usos	us industrial	us urbà	altres usos
antracè	120-12-7	100	100	45	2,04E+04	1,45E-01	2,15E-01	4,51E-02	1,01E-01	1,42E-01	2,38E-02	2,39E-01	4,46E-01	1,34E-01
benzo (a) pirè	50-32-8	2	0,2	0,02	7,87E+05	7,50E-05	1,11E-05	5,20E-07	5,23E-05	7,37E-06	2,74E-07	1,24E-04	2,31E-05	1,54E-06
benzo (b) fluorantè	205-99-2	20	2	0,2	8,03E+05	7,35E-04	1,09E-04	5,09E-06	5,12E-04	7,22E-05	2,69E-06	1,21E-03	2,26E-04	1,51E-05
benzo (k) fluorantè	207-08-9	100	20	2	7,87E+05	3,75E-03	1,11E-03	5,20E-05	2,61E-03	7,37E-04	2,74E-05	6,20E-03	2,31E-03	1,54E-04
crisè	218-01-9	100	100	20	2,36E+05	1,25E-02	1,86E-02	1,73E-03	8,72E-03	1,23E-02	9,14E-04	2,07E-02	3,85E-02	5,14E-03
fluorante	206-44-0	100	80	8	7,09E+04	4,16E-02	4,95E-02	2,31E-03	2,90E-02	3,27E-02	1,22E-03	6,88E-02	1,03E-01	6,84E-03
indè (1,2,3-cd) pirè	193-39-5	30	3	0,3	2,68E+06	3,30E-04	4,91E-05	2,29E-06	2,30E-04	3,24E-05	1,21E-06	5,46E-04	1,02E-04	6,78E-06
naftalè	91-20-3	10	8	1	1,84E+03	1,61E-01	1,91E-01	1,11E-02	1,12E-01	1,26E-01	5,87E-03	2,66E-01	3,96E-01	3,30E-02
pirè	129-00-0	100	60	6	6,90E+04	4,28E-02	3,81E-02	1,78E-03	2,98E-02	2,52E-02	9,38E-04	7,07E-02	7,91E-02	5,27E-03

Nota: E núm. equival a 10^{num} .

ANNEX B: PROPIETATS FISICOQUÍMIQUES DELS HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS

Nom de la substància	CAS #	Contant de Henry (sense unitats)	Pes molecular (g/mol)	Constant carbó orgànic, K _{oc} (L/Kg)	Logaritme constant octanol-aigua, K _{ow}	Solubilitat 25° (mg/L)	Pressió de vapor (mm Hg)
Acenaftè	83-32-9	7.441E-03	1.54E+02	6.12E+03	3.92E+00	3.90E+00	2.15E-03
Acenaftilè	208-96-8	5.11E-03	1.52E+02	6.12E+03	3.94E+00	1.61E+01	6.68E-03
Antracè	120-12-7	2.27E-03	1.78E+02	2.04E+04	4.45E+00	4.34E-02	6.53E-06
Benzo [a] antracè	56-55-3	4.91E-04	2.28E+02	2.31E+05	5.76E+00	9.40E-03	2.10E-07
Benzo [a] pirè	50-32-8	1.87E-05	2.52E+02	7.87E+05	6.13E+00	1.62E-03	5.49E-09
Benzo [b] fluorantè	205-99-2	2.69E-05	2.52E+02	8.03E+05	5.78E+00	1.50E-03	5.00E-07
Benzo [g,h,i]perilè	191-24-2	1.35E-05	2.76E+02	2.68E+06	6.63E+00	2.60E-04	1.00E-10
Benzo[k]fluorantè	207-08-9	2.39E-05	2.52E+02	7.87E+05	6.11E+00	8.00E-04	9.65E-10
Crisè	218-01-9	2.14E-04	2.28E+02	2.36E+05	5.81E+00	2.00E-03	6.23E-09
Dibenzo [a,h]antracè	53-70-3	5.03E-06	2.78E+02	2.62E+06	6.75E+00	1.03E-03	9.55E-10
Fluorantè	206-44-0	3.62E-04	2.02E+02	7.09E+04	5.16E+00	2.60E-01	9.22E-06
Fluorè	86-73-7	3.93E-03	1.66E+02	1.13E+04	4.18E+00	1.89E+00	6.00E-04
Indè [1,2,3-cd] pirè	193-39-5	1.42E-05	2.76E+02	2.68E+06	6.70E+00	1.90E-04	1.25E-10
Naftalè	91-20-3	1.80E-02	1.28E+02	1.84E+03	3.30E+00	3.10E+01	8.50E-02

Nom de la substància	CAS #	Contant de Henry (sense unitats)	Pes molecular (g/mol)	Constant carbó orgànic, K _{oc} (L/Kg)	Logaritme constant octanol-aigua, K _{ow}	Solubilitat 25° (mg/L)	Pressió de vapor (mm Hg)
Fenantre	85-01-8	1.73E-03	1.78E+02	2.08E+04	4.46E+00	1.15E+00	1.21E-04
Pirè	129-00-0	4.87E-04	2.02E+02	6.94E+04	4.88E+00	1.35E-01	4.50E-06

Nota: E núm. equival a 10^{num}.

Les propietats fisicoquímiques han estat extretes del programa EPI Suite v.3.20, disponible a www.epa.gov (darrera consulta, maig 2009).

ANNEX C: PROPIETATS TOXICOLÒGIQUES DELS HAPs

Nom de la substància	CAS #	Dosis de referència oral (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹)		Factor de potència cancerígena oral (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹)		Dosis de referència inhalació (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹)	Factor de potència cancerígena inhalació (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹)	
Acenafè	83-32-9	6,00 E-2	IRIS	ND		ND		ND
Acenaftilè	208-96-8	ND		ND		ND		ND
Antracè	120-12-7	3,00E-1	IRIS	ND		ND		ND
Benzo [a] antracè	56-55-3	ND		7,30 E-1	IRIS	ND	3,08 E-1	IRIS
Benzo [a] pirè	50-32-8	ND		7,30 E+0	IRIS	ND	3,08 E-0	IRIS
Benzo [b] fluorantè	205-99-2	ND		7,30 E-1	IRIS	ND	3,08 E-1	IRIS
Benzo [g,h,i]perilè	191-24-2	ND		ND		ND	ND	
Benzo[k]fluorantè	207-08-9	ND		7,30 E-2	IRIS	ND	3,08 E-2	IRIS
Crisè	218-01-9	ND		7,30 E-3	IRIS	ND	3,08 E-3	IRIS
Dibenzo [a,h]antracè	53-70-3	ND		7,30 E+0	IRIS	ND	3,08 E-0	IRIS
Fluorantè	206-44-0	4,00E-2	IRIS	ND		ND	ND	
Fluorè	86-73-7	4,00E-2	IRIS	ND		ND	ND	
Indè [1,2,3-cd] pirè	193-39-5	ND		7,30 E-1	IRIS	ND	3,08 E-1	IRIS

Nom de la substància	CAS #	Dosis de referència oral (mg/Kg d)		Factor de potència cancerígena oral (mg/Kg d)	Dosis de referència inhalació (mg/Kg d)		Factor de potència cancerígena inhalació (mg/Kg d)
Naftalè	91-20-3	2,00E-2	IRIS	ND	3,00E-2	IRIS	ND
Fenantre	85-01-8	ND		ND	ND		ND
Pirè	129-00-0	3E-2	IRIS	ND	ND		ND

Nota: E núm. equival a 10^{num}.

ND: No disponible

IRIS: Integrated Risk Information System

ANNEX D: RESULTATS DE L'ADSORCIÓ

ADSORCIÓ DEL PIRÈ EN 1 g DE SÒL				
	TEMPS	SÒL A (1% argila)	SÒL B (5% argila, 95% sorra)	SÒL C (20% argila, 80% sorra)
		pirè aigua (mg L⁻¹)	pirè aigua (mg L⁻¹)	pirè aigua (mg L⁻¹)
MOSTRA INICIAL (1)		104,886	87,184	66,236
MOSTRA 0	0 min	40,322	20,337	30,021
MOSTRA 1	10 min	18,567	11,841	18,700
MOSTRA 2	20 min	-	7,928	8,687
MOSTRA 3	30 min	10,319	4,910	6,445
MOSTRA 4	45 min	3,347	2,983	2,066
MOSTRA 5	60 min	1,957	1,271	2,023
MOSTRA 6	90 min	0,995	0,726	0,785
MOSTRA 7	120 min	0,988	<10	<10

ADSORCIÓ DEL PIRÈ EN 5 g DE SÒL				
	TEMPS	SÒL A (1% argila)	SÒL B (5% argila, 95% sorra)	SÒL C (20% argila, 80% sorra)
		pirè aigua (mg L⁻¹)	pirè aigua (mg L⁻¹)	pirè aigua (mg L⁻¹)
MOSTRA INICIAL (1)		47,734	0,518	0,370
MOSTRA 0	0 min	27,688	0,358	0,282
MOSTRA 1	10 min	15,513	0,252	0,217
MOSTRA 2	20 min	3,753	0,195	0,168
MOSTRA 3	30 min	3,305	0,176	0,140
MOSTRA 4	45 min	2,819	0,166	0,129
MOSTRA 5	60 min	0,914	0,108	0,081
MOSTRA 6	90 min	0,819	0,092	0,061
MOSTRA 7	120 min	-	-	-

ADSORCIÓ DEL PIRÈ EN 10 g DE SÒL

	TEMPS	SÒL A (1% argila)	SÒL B (5% argila, 95% sorra)	SÒL C (20% argila, 80% sorra)
		pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)
MOSTRA INICIAL (1)		0,152	38,471	0,212
MOSTRA 0	0 min	0,086	23,952	0,155
MOSTRA 1	10 min	0,055	13,075	0,087
MOSTRA 2	20 min	0,039	7,987	0,039
MOSTRA 3	30 min	0,038	6,040	0,029
MOSTRA 4	45 min	0,022	4,605	0,028
MOSTRA 5	60 min	0,010	2,701	-
MOSTRA 6	90 min	-	0,803	0,023
MOSTRA 7	120 min	-	-	-

ADSORCIÓ DEL PIRÈ EN 20 g DE SÒL

	TEMPS	SÒL A (1% argila)	SÒL B (5% argila, 95% sorra)	SÒL C (20% argila, 80% sorra)
		pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)
MOSTRA INICIAL (1)		0,378	0,059	0,038
MOSTRA 0	0 min	0,010	0,010	0,010
MOSTRA 1	10 min	-	-	-
MOSTRA 2	20 min	-	-	-
MOSTRA 3	30 min	-	-	-
MOSTRA 4	45 min	-	-	-
MOSTRA 5	60 min	-	-	-
MOSTRA 6	90 min	-	-	-
MOSTRA 7	120 min	-	-	-

ANNEX E: RESULTATS DE LA DESADSORPCIÓ

TW 80 1000 mg L ⁻¹				
	TEMPS	SÒL A (1% argila)	SÒL B (5% argila, 95% sorra)	SÒL C (20% argila, 80% sorra)
		pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)
MOSTRA INICIAL		0,049	0,059	0,011
MOSTRA 0	0 min	4,668	1,242	0,588
MOSTRA 1	10 min	1,610	1,324	0,883
MOSTRA 2	20 min	8,940	1,321	6,190
MOSTRA 3	30 min	1,626	1,280	0,730
MOSTRA 4	45 min	2,317	1,207	1,090
MOSTRA 5	60 min	2,385	1,715	1,501
MOSTRA 6	90 min	2,179	1,304	0,953
MOSTRA 7	120 min	1,966	1,389	0,984
MOSTRA 8	48 h	0,540	0,367	0,177
MOSTRA 9	5 d	9,889	1,002	0,207
MOSTRA 10	6 d	21,997	3,665	1,384
MOSTRA 11	7 d	17,002	13,115	0,300

BIO 6,5 mgL ⁻¹				
	TEMPS	SÒL A (1% argila)	SÒL B (5% argila, 95% sorra)	SÒL C (20% argila, 80% sorra)
		pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)	pirè aigua (mg L ⁻¹)
MOSTRA INICIAL		0,042	0,050	0,067
MOSTRA 0	0 min	0,052	0,099	0,079
MOSTRA 1	10 min	0,102	0,074	0,007
MOSTRA 2	20 min	0,086	0,082	0,061
MOSTRA 3	30 min	0,065	-	0,044
MOSTRA 4	45 min	2,198	0,326	0,246
MOSTRA 5	60 min	0,177	0,175	0,170
MOSTRA 6	90 min	0,162	0,208	-
MOSTRA 7	120 min	0,158	0,185	0,172
MOSTRA 8	7 d	0,136	0,178	0,190

ANNEX F: PRESSUPOST

DESPESES DIERECTES

RECURSOS HUMANS

	Total d'hores	€/hora	€
. Recerca bibliogràfica	20	10	200
. Treball de laboratori	200	12	2400
. Tractament de dades	20	12	240
. Redacció del projecte	50	12	600
. Reunions amb experts	10	10	100
		Subtotal	3540 €

	Quant. menús	€/menú	€
. Dietes	48	6	288
	Quant. viatges	€/10 viatges	€
. Transport públic	100	13	130
		Subtotal	418 €

RECURSOS MATERIALS

REACTIUS DE LABORATORI:

	Quantitat	Preu	€
. Pirè	40 g	650 €/Kg	26
. Diclorometà	0,5 L	60 €/L	30
. Surfactant Tween 80	0,25 L	60 €/L	15
. Surfactan BS-400	0,25 L	25 €/L	6,25
. Biosurfactant Gold-Crew	0,25 L	35 €/L	8,75

ÚS D'EQUIPS DE LABORATORI:

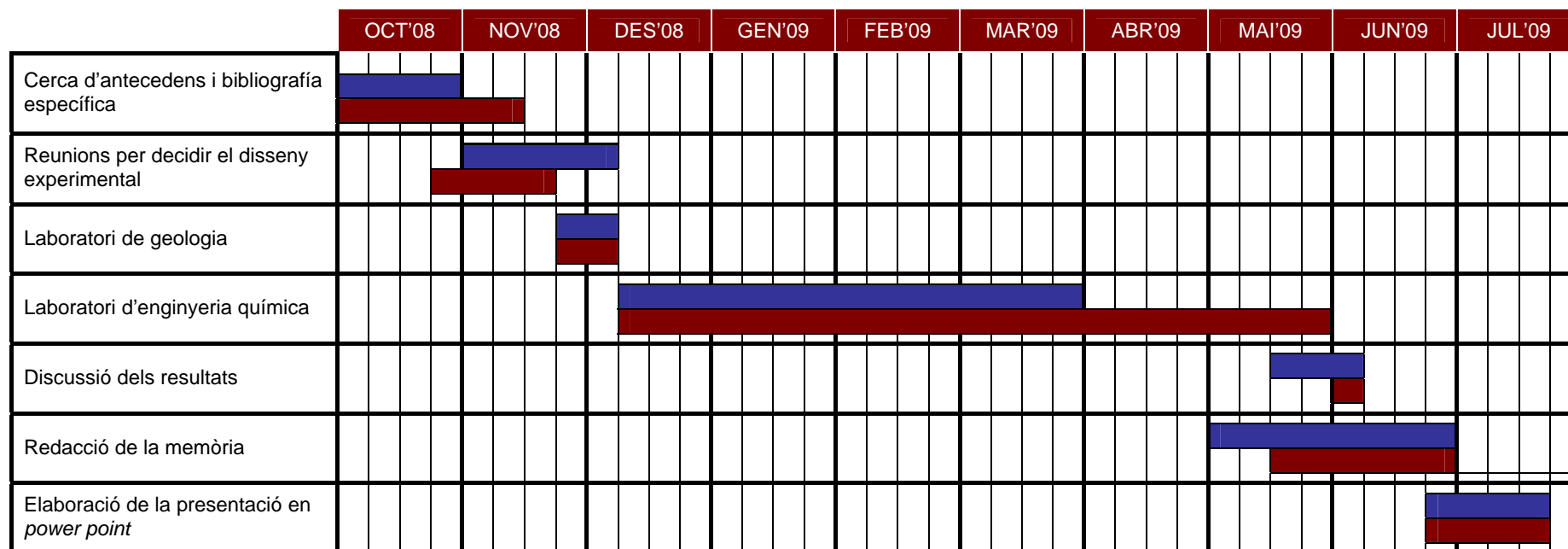
	Temps	Preu	€
	4 mesos	600€/curs acadèmic	240
		Subtotal	326 €

SUBTOTAL DESPESES DIRECTES	4284 €
-----------------------------------	---------------

DESPESES INDIRECTES

	20%	856,8 €
BASE IMPOSABLE		5140 €
	IVA (16%)	822,4 €
DESPESA TOTAL		5962,4 €

ANNEX G: PLA DE TREBALL



■ Temps previst

■ Temps real

